



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JAMILA OLIVEIRA LEITE

**MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA: SÍNTESE E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA**

**MATERIALS WITH PEROVSKITE STRUCTURE: SYNTHESIS AND
APPLICATION IN LIQUID PHASE ADSORPTION**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JAMILA OLIVEIRA LEITE

**MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA: SÍNTESE E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA**

Dissertação de mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de
Sergipe para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dr (a). Anne Michele Garrido Pedrosa de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

**MATERIALS WITH PEROVSKITE STRUCTURE: SYNTHESIS AND
APPLICATION IN LIQUID PHASE ADSORPTION**

*Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
MSc. in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Leite, Jamila Oliveira

L533m Materiais com estrutura perovskita: síntese e aplicação na adsorção em fase líquida = Materials with Perovskite structure: synthesis and application in liquid phase adsorption / Jamila Oliveira Leite; Anne Michele Garrido Pedrosa de Souza. – São Cristóvão, 2017.

91 f.: il.

Dissertação (mestrado em Química) –Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Química. 2. Perovskita. 3. Níquel. 4. Adsorção. 5. Colágeno.
I. Souza, Anne Michele Garrido Pedrosa de, orient. II. Título

CDU: 544.35



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Jamila Oliveira Leite apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe em 28/09/2017.

Prof.^a Dr.^a Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Renata Cristina Kiatkoski Kaminski
Departamento de Química do campus de Itabaiana- UFS

Prof.^a Dr.^a Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima
Departamento de Química – UFS

RESUMO

Grandes esforços estão sendo feitos por parte dos pesquisadores para o desenvolvimento e obtenção de materiais cada vez mais ativos, estáveis e de baixo custo. Óxidos do tipo perovskita têm ganhado grande destaque nos últimos anos por apresentar propriedades que permitem seu uso em diversas reações catalíticas e na área de adsorção, principalmente, porque trata-se de materiais versáteis e de fácil obtenção. Estudos que viabilizem a identificação de parâmetros que auxiliam no melhoramento dessas potencialidades são de grande valia, sobretudo, na aplicação ambiental. Nesse sentido, esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de obter óxidos com estrutura perovskita a base de níquel e avaliação da capacidade destes na remoção de corantes em solução. O adsorvente LaNiO_3 foi preparado através do método proteico modificado com colágeno e os adsorventes $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ foram preparados através da impregnação por excesso de solvente. As amostras foram analisadas por TG/DTG, FTIR, DRX pelo método de pó, ASE e RTP. As análises de TG/DTG possibilitaram a identificação da melhor temperatura de calcinação para a obtenção da perovskita. O resultado de FTIR da amostra LNC350 mostrou as bandas atribuídas aos grupos característicos do agente complexante, sugerindo uma possível coordenação dos metais presentes. Os difratogramas de raios X das amostras LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti confirmaram a formação e a manutenção da fase cristalina das perovskitas na presença dos suportes alumina e titânia. Os suportes promoveram um aumento na área total em relação a amostra mássica. Os resultados das análises de RTP puderam mostrar as zonas de redução, característicos dos materiais do tipo LaNiO_3 . Os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção possibilitaram avaliar o modo como o adsorbato interage na superfície do adsorvente.

Palavras-chave: Perovskita, níquel, método proteico modificado, colágeno, adsorção em fase líquida.

ABSTRACT

Researchers are still making major efforts to obtain active, selective and high surface area. Perovskite-type catalysts have gained prominence in recent years, as they have properties that allow their wide use in various catalytic reactions and in the adsorption area, because their materials are easy to obtain and they have a low cost. Studies that enable the parameters identification that help to improve, in improving these potentialities, become paramount and of great value, mainly for the environmental application. In this regard, this paper was developed with the objective of obtaining oxides with perovskite structure based on nickel for later evaluation of its evaluation of the dye removal ability in solution. The adsorbent LaNiO_3 was prepared by the collagen-modified protein method and the adsorbents $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ were prepared by impregnation with excess solvent. The samples were analyzed by TG / DTG, FTIR, XRD analyzed the samples by powder method, ASE and TPR. The TG/ DTG analysis allowed the identification of the best calcination temperature to obtain the perovskite. The FTIR results of the LNC350 sample showed bands attributed to the characteristic groups of the complexing agent, suggesting a possible coordination of the present metals. The X-ray diffractograms of the LNC900, LNC900/Al and LNC900/Ti samples proved the formation and maintenance of the crystalline phase of the perovskites in the presence of the alumina and titania supports. The supports promoted an increase in the total area in relation to the mass sample. The results of the TPR analysis were able to show the reduction zones, characteristic of LaNiO_3 type materials. The kinetic and equilibrium adsorption studies enabled the evaluation of the adsorbate interaction on the surface of the adsorbent.

Keywords: *Perovskite, nickel, modified protein method, collagen, adsorption in liquid phase.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Óxidos mistos do tipo perovskita	2
1.2. A estrutura cristalina das perovskitas	4
1.3. Propriedades das perovskitas	6
1.3.1. Condutividade	6
1.3.2. Capacidade redox	7
1.3.3. Propriedades catalíticas	7
1.4. Rotas de síntese para obtenção de óxidos do tipo perovskita	8
1.4.1. Método de reação de óxidos no estado sólido	9
1.4.2. Método sol-gel	9
1.4.3. Método proteico modificado	9
1.5. Adsorção	10
1.6. O corante vermelho congo	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1. Reagentes utilizados	16
3.2. Síntese da perovskita LaNiO_3	16
3.3. Preparação dos materiais suportados	18
3.4. Ensaios de adsorção em fase líquida	18
3.5. Caracterização dos materiais após os ensaios de adsorção	20
4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
4.1. Termogravimetria (TG)	21
4.2. Energia dispersiva de raios X (EDX)	21
4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	21
4.4. Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	21
4.5. Área superficial específica (ASE)	22
4.6. Redução à temperatura programada (RTP)	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1. Análise térmica dos materiais sintetizados	23
5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada em Fourier (FTIR)	28
5.3. Análise estrutural dos materiais sintetizados	36

5.4. Área Superficial Específica (ASE)	44
5.5. Ensaio de adsorção em fase líquida	45
5.5.1. <i>Equilíbrio de adsorção</i>	51
5.5.2. <i>Cinética de adsorção</i>	53
5.6. Caracterização das perovskitas após os ensaios de adsorção.....	58
5.7. Síntese dos resultados obtidos.	63
7. CONCLUSÕES	64
7. PERSPECTIVAS FUTURAS DO TRABALHO	65
8. REFERÊNCIAS	66
9. APÊNDICE	75

A Deus,

A ti toda honra e toda glória.

Aos meus pais,

Por toda a dedicação.

“Não há nada que seja maior evidência de insanidade, do que fazer a mesma coisa dia após dia e esperar resultados diferentes”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades. Aos meus pais, Maria Célia e Erisvaldo Leite, pelo incentivo, dedicação e amor. Tenho total consciência dos esforços feitos para garantia de uma educação digna dada a mim. A minha irmã, Jackeline Oliveira, por todo o carinho recebido ao longo desses anos.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e a todo corpo docente do DQI, em nome da Profa. Dra. Anne Michelle G. Pedrosa de Souza pelo suporte e oportunidade de crescimento. Expresso a minha imensa admiração, principalmente, pela compreensão, profissionalismo e competência.

Agradeço aos bolsistas do PPGQ/UFS e do NUPEG pelo auxílio na realização de algumas análises. A todas as amigas que aqui construí desde a graduação. Agradeço a Amanda Gois por todo o auxílio, todo o conhecimento compartilhado, todas as conversas e gargalhadas.

Ao departamento de Física do campus São Cristóvão, em nome do técnico Cochiran e ao campus de Itabaiana por permitir a caracterização de alguns materiais.

Aos professores da banca examinadora e ao professor Marcelo Souza pelas contribuições.

Agradeço aos que fazem parte do Setor de Administração do HU/UFS pelo incentivo e permissão de minha ausência no local de trabalho.

Enfim, agradeço a todos que torcem pelo meu crescimento pessoal e profissional. Para **todos** o meu **OBRIGADO!**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	Área superficial específica
DTG	Do Inglês: <i>Derivative Thermogravimetry</i>
DRX	Difração de Raios X
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
FTIR	Do inglês: <i>Fourier Transformed Infrared</i>
FWHM	Do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>
I	Intensidade Relativa
JCPDS	Do inglês: <i>Joint Commtee on Powder Diffraction Standards</i>
LNC350	Pó precursor calcinado a 350 °C por 2 horas
LNC900	Perovskita calcinada a 900 °C por 2 horas
LNC900/Al	Perovskita calcinada a 900°C por 2 horas e suportada em alumina
LNC900/Ti	Perovskita calcinada a 900°C por 2 horas e suportada em titânia
RTP	Redução a temperatura programada
TG	Termogravimetria
u. a	unidade arbitrária
UV-Vis	Ultravioleta-visível

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados pela indústria química está centrado na causa ambiental, principalmente, no que diz respeito ao controle de compostos orgânicos nocivos à saúde humana [1]. Ao longo dos anos, vem sendo desenvolvidas diferentes metodologias com intuito de remover corantes e pigmentos de resíduos. Porém, grande parte dessas técnicas apresenta limitações devido ao seu alto custo e, também, por não apresentar resultados satisfatórios quanto a completa remoção, visto que se trata de substâncias de alta complexidade estrutural [2-3].

Em contrapartida, a adsorção é um dos promissores métodos de tratamento de alta eficiência, tendo como principal vantagem a possibilidade de recuperação e reaproveitamento do adsorvente utilizado [1-3]. Além disso, apresenta vantagens como a flexibilidade e facilidade de operação [4-5].

Várias espécies vêm sendo testadas como adsorventes na remoção de corantes, como: alumina, zeólita [6-7], quitosana, argila [8], carvão ativado [9], óxidos metálicos, etc. A adsorção sobre óxidos metálicos tem se demonstrado muito promissora, mostrando-se muito ativa na remoção de compostos orgânicos. Em superfícies sólidas, a adsorção de poluentes orgânicos ocorre tipicamente por meio de interações ou ligações de hidrogênio entre os grupamentos O-H dos corantes e as hidroxilas superficiais dos óxidos, ocorridas até que os sítios ativos estejam completamente ocupados [4]. Para tanto, necessita-se de sistemas com condições favoráveis que possibilitem altas taxas de conversão de substâncias nocivas em compostos ambientalmente mais aceitos.

Atualmente, há um crescente interesse por parte dos pesquisadores no desenvolvimento de materiais do tipo óxido para aplicação na catálise e na adsorção, principalmente, por apresentarem alta estabilidade térmica, mecânica e inércia química, possibilitando seu uso em processos industriais [10]. A utilização de óxidos com estrutura perovskita que apresentam estruturas bem definidas, produz partículas metálicas pequenas após a redução e elevada capacidade de dispersão na superfície do suporte óxido [10-14], tem apresentado bons resultados devido à presença de características favoráveis a estas aplicações, como a grande variedade de composição e elementos constitutivos [11], a boa condutividade elétrica e a facilidade de obtenção.

Além disso, esses compostos apresentam uma sensibilidade à mudanças promovidas nos parâmetros físicos, tal como tempo e temperatura de calcinação, os quais influenciam diretamente na condutividade dessas espécies, resultando no aprimoramento ou empobrecimento de qualidades desejadas, a fim de controlar a morfologia do produto final e a pureza da fase desejada [15].

Diante do exposto, esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de sintetizar perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em Al_2O_3 e TiO_2 , com o objetivo de avaliar sua eficiência frente à remoção do corante vermelho congo em soluções aquosas.

1.1. Óxidos mistos do tipo perovskita

A perovskita foi descrito pela primeira vez pelo geólogo Gustav Rose em 1830, e foi chamado assim em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskite. Apresentam a fórmula geral ABX_3 , na qual os átomos maiores A podem ser ocupados por um metal alcalino, alcalino terroso ou de terra rara com uma estrutura eletrônica inerte d^0 ou f^0 e atuam como estabilizadores estruturais. O átomo menor B pode ser elementos de metal de transição 3d, 4d ou 5d e funcionam como os principais sítios ativos, devido à sua capacidade de oxidação, sem a destruição da estrutura ordenada [16-19].

Cada cátion A é cercado por doze ânions X em uma coordenação cúbico-octaédrica e, cada cation B é cercado por seis ânions X em uma coordenação octaédrica. Cada ânion X é rodeado por dois cátions do sítio B. Na maioria das vezes o íon X é O^{2-} , embora também, possam ser sintetizadas perovskitas contendo nitreto e hidreto, como por exemplo a LiSrH_3 . Também têm sido estudadas perovskitas de metal halogenado ABX_6 , em que X é um halogênio (F, Cl ou I) [19-23].

Essas estruturas constituem óxidos versáteis capazes de originar uma grande família de sólidos e foram inicialmente estudados por suas propriedades físicas excepcionais, como ferroeletricidade e propriedades magnéticas [24-26]. Fatores como: rotas de síntese, temperatura e tempo de calcinação, uso de suporte ou promotores, entre outros, promovem diferenças significativas na obtenção de uma elevada área superficial, influenciando diretamente na utilização desses materiais como catalisadores ou adsorventes.

A temperatura de calcinação é de grande importância na preparação dos óxidos do tipo perovskitas. De fato, o aumento desta temperatura pode resultar em um severo processo de sinterização, o que provoca não somente um decréscimo da área superficial, mas também uma diminuição da densidade de defeitos superficiais, esses provavelmente ativos como sítios catalíticos de oxidação/redução [22, 24-25].

Grande parte dos trabalhos ainda relata a utilização de elevadas temperaturas de calcinação para garantia da obtenção de um material monofásico. Isso se torna um ponto desafiador para os estudiosos, principalmente, no que diz respeito à vida útil desses materiais, pois, temperaturas elevadas promovem mais rapidamente o processo de desativação em uma aplicação específica. Uma alternativa encontrada para minimizar esse processo é a utilização de suportes, que promovem maior dispersão dos sítios ativos, aumentando a área superficial específica. Além disso, a interação metal-suporte pode contribuir para um ganho na estabilidade do sistema [27]. Muitos são os materiais utilizados como suporte na produção de materiais suportados, podendo destacar a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2), zircônia (ZrO_2), óxido de lantânio (La_2O_3), titânia (TiO_2), MCM-41, entre outros [10, 26].

Outro aspecto importante das perovskitas está relacionado à estabilidade do estado de oxidação e/ou estado de oxidação pouco comum na estrutura cristalina [28]. Óxidos mistos de níquel são bons exemplos de cristais que apresentam ricas propriedades químicas e físicas, com base na existência de vários estados de oxidação dos átomos de níquel, como o Ni^{1+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} e Ni^{4+} . Eles apresentam uma gama alargada de composições deficientes em oxigênio, devido à presença da forte redução no estado de oxidação de Ni^{1+} [29].

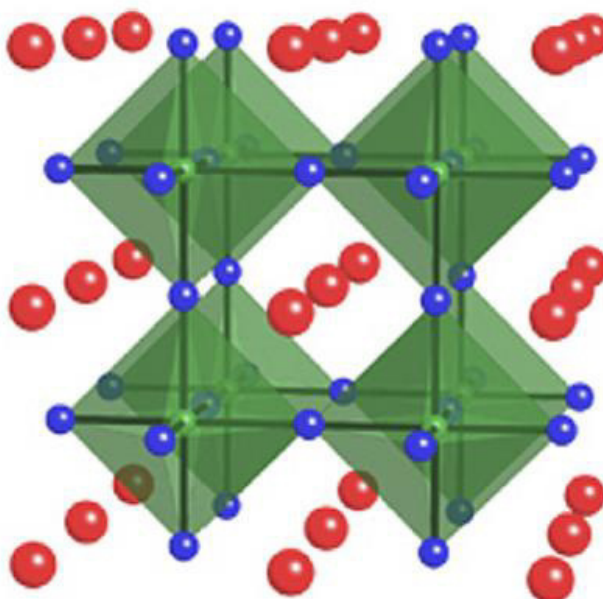
Além disso, os sítios A e B podem ser parcialmente substituídos por outros metais, resultando em perovskitas de estequiometrias diferentes e/ou deficientes em oxigênio. A existência de vacâncias favorece a difusão do oxigênio da rede para a superfície e pode promover um aumento na atividade dos sítios desses materiais [24,30].

1.2. A estrutura cristalina das perovskitas

As diversas possibilidades de combinações e substituição total e/ou parcial dos sítios A e B proporcionam a obtenção de compostos diferentes que podem assumir diferentes simetrias possíveis, que podem cristalizar-se desde a simetria cúbica até a simetria triclinica [11].

Esses óxidos apresentam uma estrutura bem definida (Figura 1), sendo a perovskita ideal a do tipo cúbica, tendo como principal característica a presença de poliedros octaédricos coordenados ao redor dos cátions B. Estes poliedros são formados por ânions de oxigênio localizados nos vértices dos octaedros, enquanto os cátions B estão posicionados nos centros e os cátions A nas cavidades dessa estrutura [31].

Figura 1. Estrutura ideal da perovskita.



Fonte: Kuzmanovski *et al*, 2007 [31].

A formação dos óxidos do tipo perovskita com estruturas cúbicas, só ocorre quando a relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos obedece ao fator de tolerância t , definido de acordo com a Equação (1), que deve estar entre 0,75 e 1,0, o que indica a preservação da estrutura e o contato entre os íons A, B e O [24, 30, 32].

$$t = \frac{ra+ro}{\sqrt{2}(rb-ro)} \quad (1)$$

Onde ra , rb e ro são os raios iônicos do A, B e oxigênio, respectivamente. Se o fator de tolerância está fora deste intervalo, a estrutura cúbica será distorcida, fazendo com que o cristal desenvolva uma polarização elétrica global permanente como resultado do deslocamento de íons e assumirá uma estrutura cristalina diferente [23]. A Tabela 1 resume alguns exemplos de perovskitas e o tipo de estrutura cristalina assumida.

Tabela 1. Exemplos de perovskitas e os tipos de estrutura assumida.

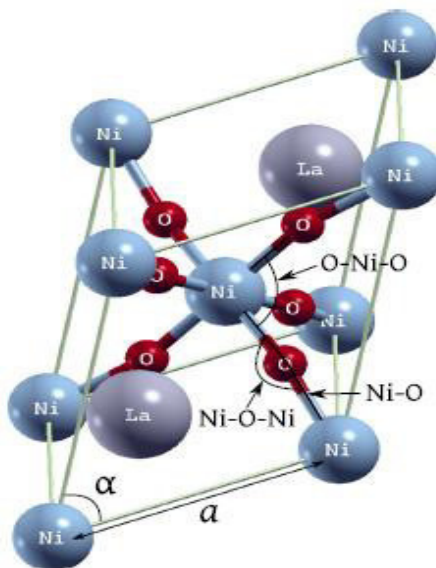
Estrutura cristalina	Exemplos
Cúbica	CaRbF ₃ , SrTiO ₃
Tetragonal	BaTiO ₃
Romboédrica	LaAlO ₃
Ortorrômbica	GdFeO ₃
Monoclínica	CaTiO ₃
Triclínica	BiMnO ₃

Fonte: Adaptada Moure e Peña, 2015 [23].

A responsável pela estabilidade das estruturas do tipo perovskitas ABO₃ é a energia eletrostática utilizada para determinar a contribuição do potencial eletrostático na energia de ligação de cristais iônicos. Devido às cargas opostas, cátions e ânions se atraem mutuamente, resultando em uma energia de ligação. Para isso, é necessário que os cátions A e B apresentem um tamanho adequado para garantir a formação de um composto estável [33].

Muita atenção tem sido dada às perovskitas que apresentam o metal níquel em sua composição, devido a sua alta atividade catalítica e estabilidade térmica em reações de oxidação [34]. Na Figura 2 pode ser observado a representação geométrica da perovskita do tipo LaNiO₃.

Figura 2. Estrutura cristalina romboédrica do LaNiO_3 .



Fonte: Masy *et al*, 2015 [35].

O sistema LaNiO_3 (Niquelato de lantânio) é um dos mais conhecidos, é um óxido ternário com estrutura romboédrica, onde o níquel assume um estado de valência elevado [34], assumindo a carga +3 quando junto a óxidos de terra rara [36].

1.3. Propriedades das perovskitas

1.3.1. Condutividade

As perovskitas ABO_3 exibem diversas propriedades físicas interessantes como ferroeletricidade (BaTiO_3), ferromagnetismo (SrRuO_3) e condutividade térmica (LaCoO_3). Vários compostos possuem propriedades dielétricas, enquanto outros apresentam condutividade metálica, mas a maioria é classificada como semicondutores [37]. Os óxidos semicondutores apresentam condutividade na ordem de 10^{-3} a $10^{-8} \Omega/\text{cm}$ e observou-se que a presença de dopantes nos óxidos semicondutores promove mudanças nas propriedades eletrônicas do sólido e, conseqüentemente, sua afinidade com os elétrons das moléculas será modificada, ao ponto de aumentar ou diminuir a seletividade dos semicondutores catalíticos [38].

Nowick e Du [39] estudaram vários óxidos com estrutura perovskita e concluíram que são condutores protônicos de alta temperatura. A condução protônica foi observada em diversos materiais cerâmicos com estrutura do tipo perovskita, como por exemplo, no LaYO_3 e no SrZrO_3 com condutividade eletrônica parcial. A condução protônica acontece em óxidos sob atmosfera de hidrogênio devido a buracos presentes na estrutura cristalina [40].

1.3.2. Capacidade redox

Na catálise heterogênea as etapas reacionais ocorrem sobre a superfície, ou entre as espécies adsorvidas ou pelas colisões das moléculas em fase gasosa com as espécies adsorvidas. No entanto, tem sido relatado que espécies do *bulk* desses materiais também podem se envolver nas reações catalíticas, especialmente, quando o catalisador é um óxido, o qual pode fornecer espécies oxigênio de sua estrutura. Uma aplicação desejável dessa propriedade de fornecer espécies oxigênio seria durante uma reação onde coque fosse depositado, de forma que o oxigênio fornecido pelo *bulk* suprisse a falta dessa espécie na superfície e contribuísse para a remoção do coque formado, prolongando dessa maneira a vida útil desses compostos [24].

Autores como Peña e Fierro, 2001 [37] afirmaram que a presença de formas reduzidas e oxidadas do metal é desejável na oxidação parcial de hidrocarbonetos para a produção de gás de síntese. Perovskitas podem ser reversivelmente reduzidas e oxidadas em temperaturas nas quais não ocorra uma significativa sinterização das fases.

1.3.3. Propriedades catalíticas

As reações de interesse industrial devem ser rápidas, o que, em geral, se consegue utilizando um catalisador. O catalisador é geralmente definido como uma substância que aumenta a velocidade em que o sistema químico atinge o equilíbrio, sem ser consumido no processo. No entanto, a maioria das reações de catálise é específica e, para cada reação dada ou família de reações há apenas um pequeno grupo de espécies minerais que são favoravelmente dotadas com propriedades catalíticas adequadas [41,42].

Óxidos cerâmicos do tipo perovskitas são potenciais catalisadores industriais e têm sido testados na combustão de metano e gás natural, redução de NO pelo CO, decomposição de NO₂, etc. As aplicações catalíticas desses óxidos estão relacionadas com a existência de vários estados de oxidação dos metais de transição d, com a presença de defeitos e a alta mobilidade dos íons oxigênio, presentes nessas estruturas [30].

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos a depender do número de fases presentes no sistema reacional. São homogêneos aqueles que se encontram na mesma fase que os reagentes. Já os heterogêneos os que se apresentam em fases diferentes daquelas dos reagentes, significando que os catalisadores estão presentes como sólidos e os reagentes como gases ou em solução. E são estes, os catalisadores mais utilizados industrialmente, devido à presença de características como, a alta resistência a temperaturas elevadas e quantidades reduzidas de etapas extras para separar o produto do catalisador, além de grandes áreas superficiais necessárias para as reações elementares que permitem o caminho catalisado, resultando em processos mais eficientes e ambientalmente mais aceitos [41,42].

Os catalisadores podem ser envenenados ou inativados, pela adsorção forte de moléculas à sua superfície, selando o sítio catalítico para reações posteriores. Além disso, os catalisadores sofrem perda de suas atividades ao longo das suas vidas úteis. A diminuição da atividade de um catalisador industrial geralmente vai sendo compensada por um aumento da temperatura de operação tornando-se necessária a regeneração do catalisador ou até mesmo a sua substituição [42].

1.4. Rotas de síntese para obtenção de óxidos do tipo perovskita

Na preparação das perovskitas são envolvidos métodos químicos e físicos, mediante reações envolvendo sólido-sólido e líquido-sólido. Os métodos químicos líquido-sólido requerem aparelhagens mais simples e podem originar áreas superficiais maiores. Porém, todos os processos necessitam de tratamento térmico para obtenção de uma estrutura cristalina monofásica [26].

Diversas rotas de síntese vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos, visando à obtenção de materiais com alta homogeneidade e grau de pureza elevada. Dentre

os métodos de preparação frequentemente usados para obter esses tipos de materiais, pode-se destacar os métodos Pechini [11], co-precipitação [26], método dos precursores quelantes [11], método do gel proteico modificado com aminoácidos [43], reações de óxidos no estado sólido [44], síntese de alta pressão, entre outros.

1.4.1. Método de reação de óxidos no estado sólido

Esse método de síntese baseia-se na reação de óxidos e/ou carbonatos que são posteriormente submetidos a tratamento térmico a elevadas temperaturas. Um dos procedimentos recentes para a obtenção de partículas finas é o processo conhecido como mecanossíntese. Essa técnica permite, através da alta energia transferida pelos impactos entre bolas, não somente a obtenção de materiais na escala macro, mas também, a obtenção de nanoestruturas [23, 44].

1.4.2. Método sol-gel

A técnica sol-gel é um dos processos mais conhecidos para síntese de pós, filmes, fibras, monolitos e outros materiais de uso na engenharia. Basicamente, envolve a formação de uma rede inorgânica e/ou orgânica por meio de uma reação química em solução, geralmente em baixa temperatura, seguida pela transição da solução para um sol coloidal e para um gel multifásico [45]. De acordo com os diferentes precursores empregados, as técnicas sol-gel são classificadas em: rota sol-gel baseada na hidrólise condensação dos metais alcóxidos; rota quelato-gel, na qual ocorre a concentração de soluções aquosas envolvendo quelatos e metais; rota do complexo polimerizável, baseada no uso de sais metálicos como precursores, ácido cítrico como quelante e etilenoglicol como agente de poliesterificação. Essa última rota é também conhecida como método Pechini e tem sido muito utilizada para preparar óxidos metálicos multicomponentes com elevada homogeneidade [11,15,21,46].

1.4.3. Método proteico modificado

O método proteico modificado é derivado do método sol-gel proteico, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe [47] e tem se tornado uma nova alternativa para a síntese dos óxidos de perovskita. Além disso, trata-se de um método fácil, de baixo custo, eficiente na obtenção de materiais cristalinos de alta pureza e, também, um método que necessita de baixa temperatura de processamento [48].

Muitos agentes orgânicos diferentes têm-se tornado importantes por causa de sua sensibilidade inerente e potencial seletividade ao reagir com íons metálicos. Esses reagentes são particularmente úteis na precipitação de metais, ao se ligarem aos metais para prevenir interferências, na extração de metais de um solvente para outro e na formação de complexos. Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos tipo quelatos com íons metálicos. Um quelato é produzido quando um íon metálico se coordena com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros. A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos [49].

Nesse contexto, as proteínas são consideradas excelentes doadores de elétrons, pois apresentam inúmeros sítios disponíveis para formação de ligações metal-ligante. O colágeno é uma proteína estrutural básica, formada por uma cadeia de polipeptídios, que compreende vários aminoácidos e é encontrado em tecidos conjuntivos, como: tendões, cartilagens, na matriz orgânica dos ossos e na córnea dos olhos. Na proteína, os aminoácidos unem-se entre si, por meio de ligações peptídicas derivadas da reação do grupo amina de um aminoácido com o grupo carboxílico de outro. Um terço dos aminoácidos do colágeno é formado por glicina; outros 22% de prolina e hidroxiprolina e os restantes 45% são distribuídos por 17 aminoácidos diferentes [50].

1.5. Adsorção

O fenômeno da adsorção pode ser definido como a capacidade de moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) de se concentrarem sobre uma superfície sólida sem sofrer uma reação química [38]. Dessa forma, a fase na qual ocorre acúmulo da

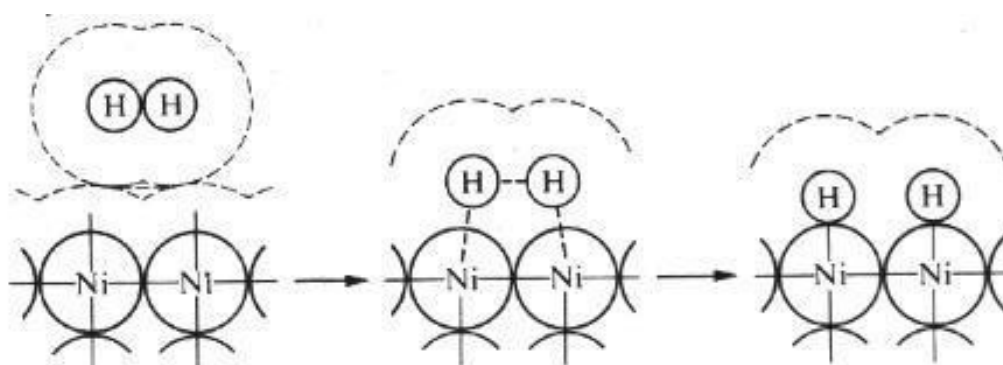
substância é chamado de adsorvente e a substância que fica adsorvida sobre a superfície do adsorvente é chamado de adsorbato [51].

As moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície do adsorvente por forças físicas ou químicas. Se essa interação for relativamente fraca e não há uma ligação direta entre a molécula e a superfície, classifica-se como adsorção física. Por outro lado, se a ligação é direta, caracterizando uma ligação entre os elétrons da molécula e a superfície, classifica-se como adsorção química ou quimissorção [38,52].

A adsorção é uma técnica bastante popular devido à sua simplicidade, bem como a disponibilidade de uma ampla gama de adsorventes, e provou ser um processo efetivo e atraente para a remoção de poluentes não biodegradáveis (incluindo corantes) de águas residuais [52].

A ocorrência desse fenômeno sobre superfícies cristalinas, filmes ou planos bem definidos tem dado informações relevantes para correlacionar a interação das moléculas com as superfícies de metais suportados. A adsorção de moléculas sobre metais passa por três etapas, como pode ser verificado na Figura 3, a qual mostra a adsorção dissociativa de uma molécula de H_2 sobre átomos de níquel. Inicialmente, as nuvens eletrônicas, tanto do H como do metal, são independentes e não se superpõem, indicando uma atração fraca (adsorção física). Logo após a uma fase de transição, ocorre a superposição das nuvens eletrônicas e ligação direta com os átomos de níquel, caracterizando uma ligação forte, chamada de quimissorção [38].

Figura 3. Fases de adsorção sobre metais.



Fonte: Adaptada Schmal, 2011 [38].

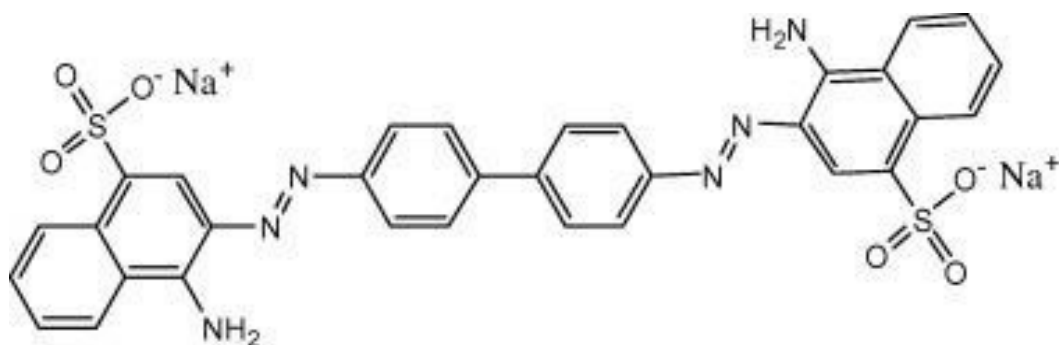
Trabalhos relatam que óxidos metálicos têm a capacidade de adsorver moléculas, em especial o oxigênio, e tal propriedade tem sido alvo de muitos estudos, por tratar-se de óxidos versáteis utilizados não somente como adsorventes de baixo custo, mas também, em uma elevada gama de aplicações, como por exemplo, catalisadores de oxirredução [24,53]. Acemioğlu (2004) [54] conseguiu provar que a presença de CaO na composição de cinzas capturadas em ciclones e precipitadores eletrostáticos melhorava a eficiência de adsorção em soluções aquosas de vermelho congo. Wang *et al* (2011) [53] conseguiu obter capacidades de adsorção de aproximadamente 80 mg.g^{-1} na remoção de corante usando o material do tipo $\text{Fe}_{2.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$. Liu *et al* (2015) [55] estudou o material do tipo $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e verificou sua capacidade de remoção do corante vermelho congo em soluções aquosas de concentrações variadas e obteve resultados satisfatórios.

1.6. O corante vermelho congo

Os corantes são compostos amplamente utilizados nas indústrias têxteis, alimentícias, na produção de tintas, indústrias de impressão, cosméticas, etc. Tais segmentos enfrentam sérios problemas no que diz respeito ao descarte de contaminantes liberados ao meio ambiente, tendo em vista a possibilidade de contaminação de solos e sistemas aquáticos [56,57].

São classificados como ácidos, básicos, corantes azo, além dos corantes formados por complexos metálicos. O Vermelho Congo (Figura 4) é um corante diazoico aniônico que contém um grupo central de bifenil e dois naftalenos simétricos, que é metabolizado em benzina, um carcinógeno humano [53,58]. É classificado como um corante azo, pois apresenta o grupo cromóforo ($-\text{N}=\text{N}-$), responsável pela coloração e absorção de energia na região do visível [59]. Além disso, é solúvel em água devido aos grupos funcionais polares e exibe elevado potencial tóxico [60].

Figura 4. Estrutura molecular do corante vermelho congo.



Fonte: Shu *et al*, 2015 [58].

Apresenta diversas aplicações, entre elas, usado em laboratório para detectar a presença de ácido clorídrico livre em conteúdo gástrico [61].

Uma série de adsorventes, como carvão ativado, casca de laranja, serradura, Fe_2O_3 , foram utilizados para a remoção de vermelho congo em soluções aquosas. Porém, muitos destes adsorventes apresentam capacidade limitada, além de alto custo e difícil regeneração. Portanto, novos materiais e novas técnicas estão sendo desenvolvidos afim de garantir uma elevada remoção desse tipo de corante em sistemas aquosos, tendo em vista sua alta toxicidade, vasto uso e alta solubilidade.

A biodegradação utilizando bactérias, fungos e algas é um dos exemplos que vem apresentando bons resultados, porém, para utilização desse tipo de técnica são necessários controles na concentração de oxigênio, temperatura, pH e concentração de carbono e nitrogênio, pois tais fatores interferem no processo de degradação [62].

Outros métodos também são reportados, como a oxidação eletroquímica, estudada por Jalife-Jacobo *et al* (2016) [56], em que estudou a degradação do vermelho congo utilizando vários eletrólitos. A degradação do vermelho congo também foi verificada através do processo de fotocatalise. Assim, materiais do tipo perovskita foram usados como fotocatalisadores na forma não estequiométrica e dopada: $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{TiO}_{3,5-\delta}$, (A= Ba, Sr, Ca) [59].

As propriedades de oxirredução das perovskitas permitem seu uso na remoção de corantes, através da interação dos sítios ativos do cátion B com os grupos cromóforos dos corantes [59]. Como por exemplo, perovskitas do tipo LaMnO_3 que

apresentam alta capacidade de captura de oxigênio, devido a facilidade de mudança do estado de oxidação do manganês, de Mn^{3+} a Mn^{4+} . As reações podem ocorrer de modo que, ao final, a perovskita seja recuperada e utilizada novamente [63].

Desse modo, o desenvolvimento de materiais que se apresentem como uma nova alternativa para serem utilizados na remoção de substâncias nocivas ao meio ambiente torna-se relevante para a obtenção de sistemas mais sustentáveis.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de materiais do tipo $LaNiO_3$ mássica e suportadas, utilizando o método proteico modificado com colágeno, o qual vem se destacando na literatura, por apresentar bons resultados quando usado como agente complexante na obtenção de óxidos do tipo perovskita, além de ser de fácil obtenção e baixo custo e, avaliar sua aplicabilidade na adsorção, analisando a capacidade dessas espécies em remover o corante vermelho congo em soluções aquosas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar materiais a base de níquel com estrutura perovskita e avaliar sua potencialidade como adsorvente na remoção do corante vermelho congo.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a perovskita LaNiO_3 através do método proteico modificado usando colágeno como agente complexante;
- Sintetizar materiais suportados do tipo $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ usando o método da impregnação por excesso de solvente;
- Estudar a estabilidade térmica usando a técnica de Termogravimetria (TG/DTG), estudar a composição estrutural dos materiais através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e redução a temperatura programada (RTP) e avaliar a área superficial específica dos materiais sintetizados (adsorção de N_2 a 77 K);
- Avaliar o potencial da perovskita mássica e suportada na remoção do corante vermelho congo em soluções aquosas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na preparação e na aplicação dos materiais estudados estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados para síntese e aplicação das perovskitas.

Reagentes	Fórmula química	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de lantânio	La (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Vetec	99,9
Nitrato de níquel	Ni (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Vetec	97,0
Alumina	Al ₂ O ₃	Merck	99,0
Titânia	TiO ₂	Vetec	98,0
Colágeno	--	Nat & Vita	--
Vermelho congo	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	Riedel-de Haen	--

Fonte: Produção própria, 2017.

3.2. Síntese da perovskita LaNiO₃

A escolha da proporção metal/agente ligante usado (Ni²⁺/colágeno) levou em consideração trabalhos na literatura. O procedimento de síntese utilizado foi adaptado do trabalho de Santos (2011), utilizando a razão mássica metal/colágeno (metal= Ni²⁺) de 1,0: 1,0 [32].

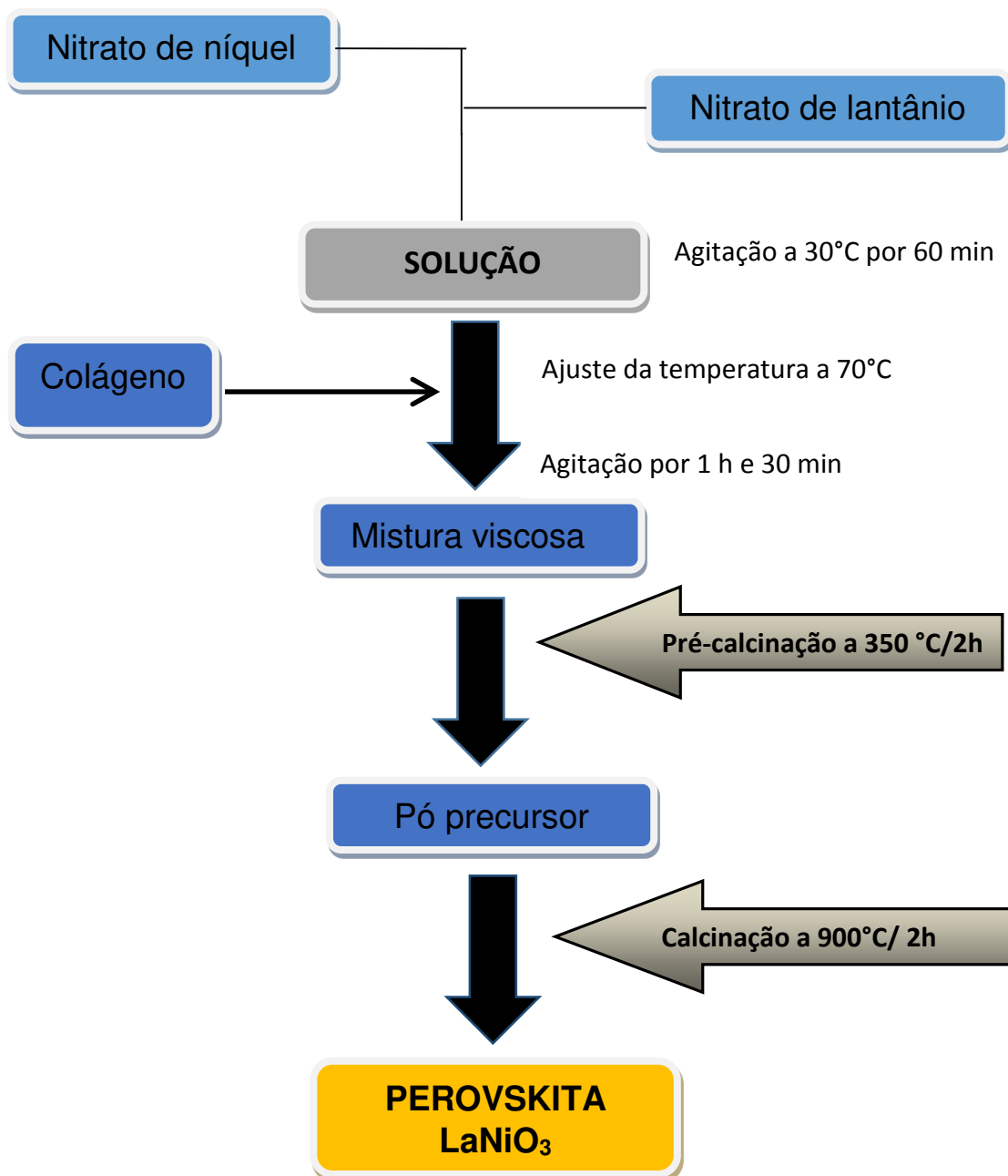
Para obtenção de 3 g do material em questão foi inicialmente preparado, com 100 ml de H₂O destilada, uma solução aquosa 0,125 mol L⁻¹ de nitrato de níquel, a qual foi submetida a agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se a massa equivalente do nitrato de lantânio, deixando agir por mais 30 minutos.

Posteriormente, uma quantidade estequiométrica de colágeno em massa foi adicionada a essa solução de metais, sob agitação e aquecimento à temperatura de aproximadamente 70 °C por 1 hora e 30 minutos até a formação de uma mistura viscosa. Essa mistura foi pré-tratada termicamente a 350 °C por 2 h a uma razão de

aquecimento de 10 °C/min, resultando em uma resina de cor cinza, a qual foi triturada e pesada em uma balança analítica. Parte desse material, cerca de 60%, foi submetida a um novo tratamento térmico a 900 °C por 2 h a uma razão de aquecimento de 10°C/min, para obtenção do pó com estrutura perovskita LaNiO_3 .

O fluxograma apresentado na Figura 5 mostra as principais etapas da preparação da perovskita LaNiO_3 . O material tratado termicamente a 350 °C por 2 h foi denominado de LNC350 e, o calcinado a 900 °C por 2 h de LNC900.

Figura 5. Principais etapas da preparação da perovskita LaNiO_3 .



Fonte: Produção própria, 2017.

3.3. Preparação dos materiais suportados

O material LaNiO_3 calcinado a 900 °C foi suportado em alumina e no óxido de titânio resultando nos materiais $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LNC900/Al) e $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ (LNC900/Ti).

Para obtenção das perovskitas suportadas foi utilizado o método de impregnação por excesso de solvente [64]. Inicialmente foi feita uma suspensão em álcool etílico, sob agitação manual, na quantidade equivalente a 15% em massa de perovskita que, posteriormente, foi adicionada a um cadinho contendo alumina para obtenção da perovskita $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para obtenção da perovskita $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$, a suspensão da perovskita foi adicionada a um cadinho contendo titânia. Ambos os processos foram feitos separadamente.

A maceração foi promovida a fim de proporcionar uma distribuição homogênea da perovskita sobre o suporte. Após isso, o sistema foi aquecido a 60°C para eliminação do álcool etílico.

A Tabela 3 resume as amostras obtidas neste trabalho juntamente com seus códigos e condições de síntese.

Tabela 3. Codificação das amostras sintetizadas.

Amostra	Código	Condições de síntese
Precursor do LaNiO_3	LNC350	Calcinada a 350 °C/2 h
LaNiO_3	LNC900	Calcinada a 900 °C/2h
$\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	LNC900/Al	Calcinada a 900 °C/2h e suportada em alumina.
$\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$	LNC900/Ti	Calcinada a 900 °C/2h e suportada em titânia.

Fonte: Produção própria, 2017.

3.4. Ensaios de adsorção em fase líquida

Para os testes de adsorção foram preparadas inicialmente 500 ml de soluções aquosas do corante vermelho congo com diferentes concentrações (10, 30 e 50 ppm). Posteriormente, cada solução foi colocada em cubetas de plásticos de 3,5 ml com caminho óptico de 1,0 cm e analisada em um espectrofotômetro de absorção UV-Vis

de marca Shimadzu, modelo UV-1800, na faixa de comprimento de onda de 700 a 400 nm. As curvas resultantes das varreduras foram usadas como referências na avaliação do comportamento após os testes de adsorção. Verificou-se que o comprimento de onda de maior absorbância para a análise das soluções referência foi em 501 nm.

Para os testes de adsorção foram transferidos 100 ml das soluções referência para um béquer e adicionou-se 0,1 g de perovskita. Em seguida, o sistema foi submetido à agitação magnética e alíquotas de aproximadamente 6 ml eram retiradas em tempos de 2, 30, 60, 90 e 120 minutos, passando por um processo de centrifugação com rotação de 2100 rpm durante 10 minutos, afim de garantir uma separação eficaz da perovskita na solução. Os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia de absorção de UV-Vis, nas mesmas condições que as soluções referência anteriormente preparadas. Os valores de absorbância, nesse mesmo comprimento de onda, foram coletados para todas as amostras estudadas. O procedimento experimental foi adaptado da metodologia descrita por Bradha *et al* (2015) [59].

Para cálculo das quantidades de corante adsorvido (**qe**) em mg.g⁻¹ de adsorvente foi utilizado a equação 2.

$$q_e = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

Onde:

V é o volume da solução, em L;

C₀ é a concentração inicial da solução, em mg L⁻¹;

C_t é a concentração da solução no tempo t, em mg L⁻¹;

m é a massa do adsorvente, em mg.

Os valores de eficiência de adsorção (**E**) foram calculados a partir da equação 3. Para avaliar o comportamento da concentração em função da absorbância foi analisado a curva de calibração do corante vermelho congo (vide apêndice).

$$E = \left(\frac{C - C_0}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

C é a concentração final da solução em determinado tempo;

C₀ é a concentração inicial da solução.

3.5. Caracterização dos materiais após os ensaios de adsorção.

Decorridos 120 minutos dos ensaios de adsorção, procedeu-se com a coleta da quantidade remanescente dos adsorventes utilizados. Estes foram secos em uma estufa para eliminação da água e, posteriormente, foram submetidos às técnicas de caracterização.

Uma parte do material foi analisado por espectroscopia de infravermelho e a outra parte foi tratado termicamente a 900 °C por 2 h a uma razão de aquecimento de 10°C/min e submetido a análise de difratometria de raios X.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas dos materiais foram obtidas em um equipamento de marca TGA-50 fabricado pela TA Instruments, em atmosfera de argônio, com fluxo de 60 mL min⁻¹, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, na faixa de temperatura de 20 a 900 °C, utilizando cerca de 5 mg de amostra.

4.2. Energia dispersiva de raios X (EDX)

Para análise da composição residual foi feita a técnica de EDX, utilizando um equipamento de Shimadzu, modelo EDX-720HS, com tubo de ródio. A voltagem utilizada foi de 5 a 50 kV e empregaram-se curvas de calibração no modo quantitativo em atmosfera de ar. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, IRPrestige-2, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr.

4.4. Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas utilizando um difratômetro DMAX100 da Rigaku, operado com radiação CoK α ($\lambda=1,7889$) e 2θ na faixa de 10 a 60°, com passo de varredura de 0,020°min⁻¹. A identificação das fases foi realizada por comparação com os dados das fichas cristalográficas do JCPDS.

Considerando que o alargamento dos picos se deve, somente, ao tamanho dos cristalitos, calculou-se o tamanho médio a partir das larguras a meia altura dos três picos mais intensos. Para estimar os tamanhos foi utilizada a equação de Scherrer (equação 4). Para cálculo do β utiliza-se a equação (5).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (5)$$

Onde,

D= Tamanho médio do cristalito;

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ = Ângulo da radiação eletromagnética;

β = Largura a meia altura (FWHM) do pico de difração corrigido com cloreto de sódio;

B = Largura a meia altura do pico de DRX da amostra;

b = Largura a meia altura do pico de DRX de uma amostra padrão.

4.5. Área superficial específica (ASE)

A técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K foi utilizada para determinar a área superficial específica dos adsorventes suportados e não suportados. Para isso usado o equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e utilizando o método BET, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller. As análises foram realizadas com 1 hora de degaseificação a 300°C e isoterma com sete pontos de adsorção.

4.6. Redução a temperatura programada (RTP)

Para determinação das fases redutíveis dos metais nos materiais foi utilizado a técnica de redução a temperatura programada que foram realizadas em um equipamento da Micromeritics, modelo AutoChem II 2920. A atmosfera redutora utilizada foi uma mistura de 10% H₂/N₂, com vazão de 50 mL.min⁻¹ e o sistema foi aquecido de 0 a 900 °C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

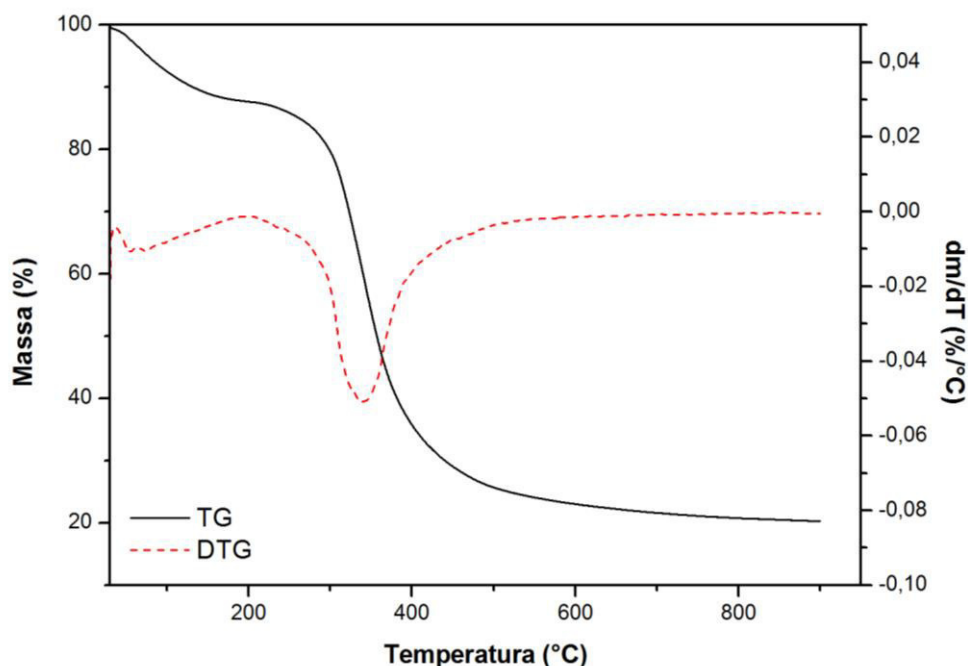
5.1. Análise térmica dos materiais sintetizados

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica é uma técnica que se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. Os resultados das curvas de variação de massa versus temperatura apresentam informações como a estabilidade térmica e a composição da amostra analisada, dos compostos intermediários e da composição residual [64].

No presente trabalho foi analisada a curva termogravimétrica do ligante (Figura 6) e do pó precursor da perovskita (Figura 7) visando obter informações acerca da melhor temperatura de calcinação para obtenção do óxido misto perovskita. Para uma melhor visualização e determinação das regiões referentes às perdas de massa foi avaliada a derivada da curva TG (DTG).

Dados da literatura têm mostrado que a decomposição térmica do colágeno pode ocorrer em duas ou três etapas distintas: a primeira etapa associada à perda de água de hidratação e as demais associada à degradação dos aminoácidos que constituem a estrutura do colágeno. Inicialmente, ocorre a degradação da prolina e, por último, a decomposição da glicina em aproximadamente 600 °C [65-67].

A Figura 6 mostra que a decomposição térmica do colágeno utilizado para a síntese da perovskita LaNiO_3 ocorreu em apenas duas etapas. A primeira perda de massa que ocorreu na faixa de 30-200 °C é atribuída à eliminação da água de hidratação do material, correspondendo a 13,15% de massa decomposta. A segunda perda de massa, na faixa de 200-600°C, está relacionada com a decomposição dos aminoácidos presentes, correspondente a uma perda de massa de 66,85%. Acima de 600 °C foi possível observar que toda matéria orgânica já havia sido decomposta, restando, portanto, uma massa residual correspondente a 20%. Esse resíduo não era esperado, visto que o colágeno, por se tratar de um material alimentício, deveria apresentar somente matéria orgânica. Além disso, o rótulo avaliado não apresentou informações acerca de impurezas pré-existentes. Porém, devido a estabilidade térmica do resíduo produzido, sugere-se que houve formação de óxidos metálicos.

Figura 6. Curva TG/DTG do colágeno.

Fonte: Produção própria, 2017.

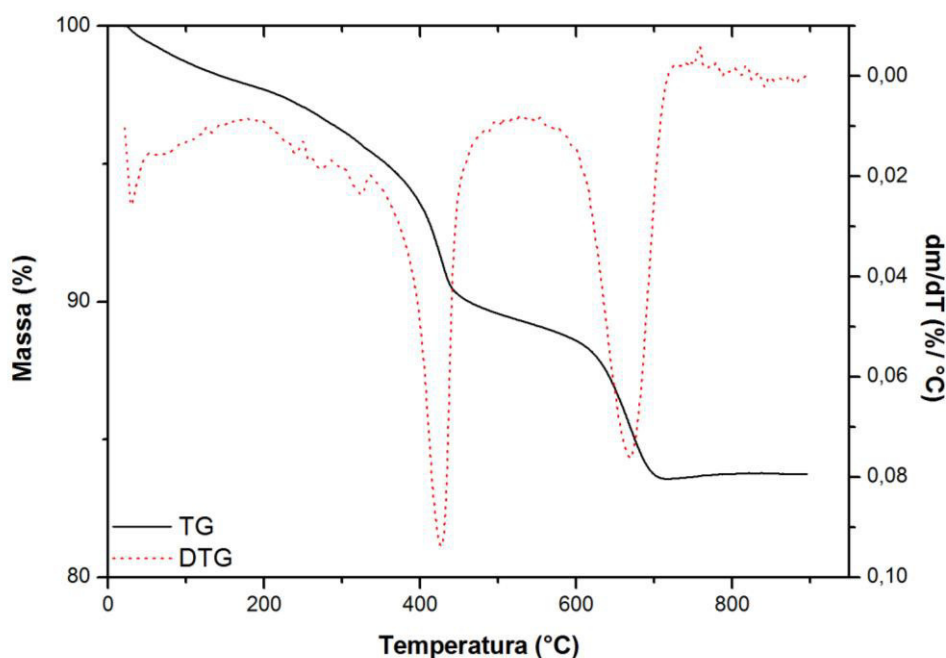
Para avaliação de quais metais estariam presentes na amostra do colágeno foi feito análise de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDX). Na análise de EDX foram identificadas as porcentagens de 1,194%; 0,043% e 0,036%, referentes aos metais sódio, alumínio e cálcio, respectivamente. As presenças desses metais podem influenciar na formação da fase perovskita, visto que a depender do estado de oxidação e do raio iônico, podem ser introduzidos na estrutura cristalina desses materiais, devido a presença de vacâncias existentes [24,29-30].

A curva de decomposição do precursor da perovskita calcinado a 350 °C durante 2 horas (LNC350) é mostrada na Figura 7. Inicialmente é observada uma perda de massa na faixa de 30-335 °C, correspondente a 4,49 % de massa perdida, que pode ser atribuída a dessorção de água fisicamente adsorvida e/ou de hidróxi espécies coordenadas que na decomposição liberam água. Observam-se faixas de decomposições iniciadas a temperaturas mais elevadas em relação ao colágeno puro, sugerindo a formação de um composto de maior estabilidade, promovida por uma possível coordenação do colágeno com os íons metálicos presentes, através dos seus grupos carboxilatos e amino. Na faixa de 335-472 °C ocorre a decomposição de 5,42% em massa, correspondente a decomposição dos carboxilatos remanescentes do

tratamento térmico, formando carbonatos que são, posteriormente, decompostos na faixa de temperatura entre 472-730 °C. Essa etapa apresentou uma perda de massa de 6,92%. Ainda nessa amostra, observa-se acima de 730 °C um ganho de massa que pode ser atribuída às reações de oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} , conforme relatado na literatura [43].

A partir da curva termogravimétrica da amostra LNC350 foi possível determinar a melhor faixa de temperatura de calcinação para eliminação dos precursores remanescentes provenientes do colágeno e para a obtenção de um óxido estável, a qual deve ser acima de 730 °C.

Figura 7. Curva TG/DTG do pó precursor LNC350.



Fonte: Produção própria, 2017.

As respectivas faixas de temperaturas e variação de massa relativas as etapas de decomposição das amostras analisadas estão resumidas na Tabela 4.

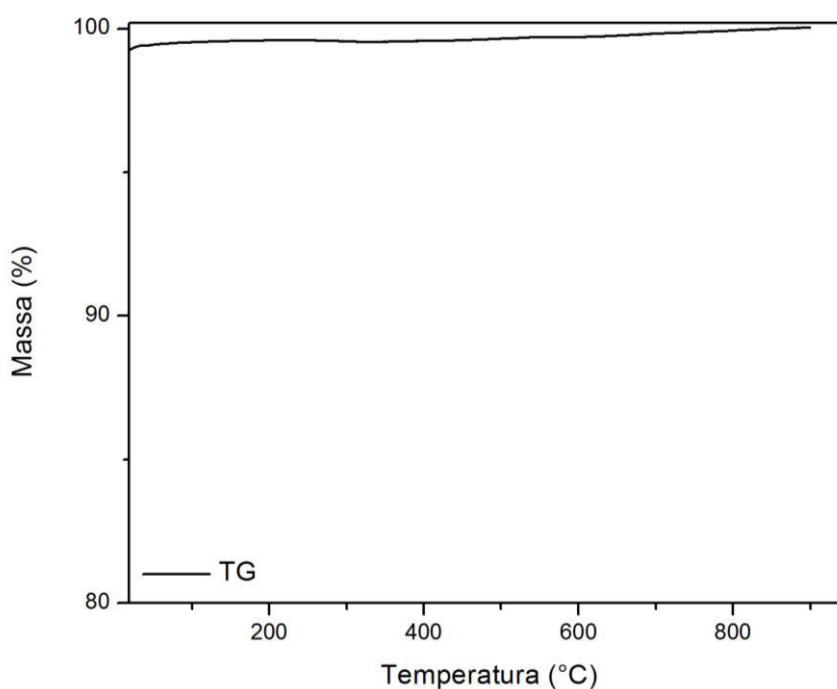
Tabela 4. Faixas de temperaturas e variações de massa (Δm) determinadas por TG/DTG do pó precursor (LNC350) e do colágeno.

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)	Δm (%)
Colágeno	30- 200	13,15
	200-600	66,85
LNC350	30- 335	4,49
	335- 472	5,42
	472- 730	6,92

Fonte: Produção própria, 2017.

Para verificação da estabilidade térmica, diante da escolha da melhor temperatura para obtenção da perovskita, foi avaliada a curva termogravimétrica da amostra calcinada a 900 °C por 2 horas (LNC900) (Figura 8). Foi optado em utilizar essa temperatura, pois estudos preliminares apontaram melhores resultados quanto a obtenção de materiais mais monofásicos, quando comparado a materiais calcinados a temperaturas inferiores a 800 °C.

Figura 8. Curva TG do material LNC900.



Fonte: Produção própria, 2017.

Na figura acima observa-se que o material analisado se manteve estável na faixa de temperatura considerada, comprovando a formação de um material termicamente estável e isento de matéria orgânica proveniente do agente complexante.

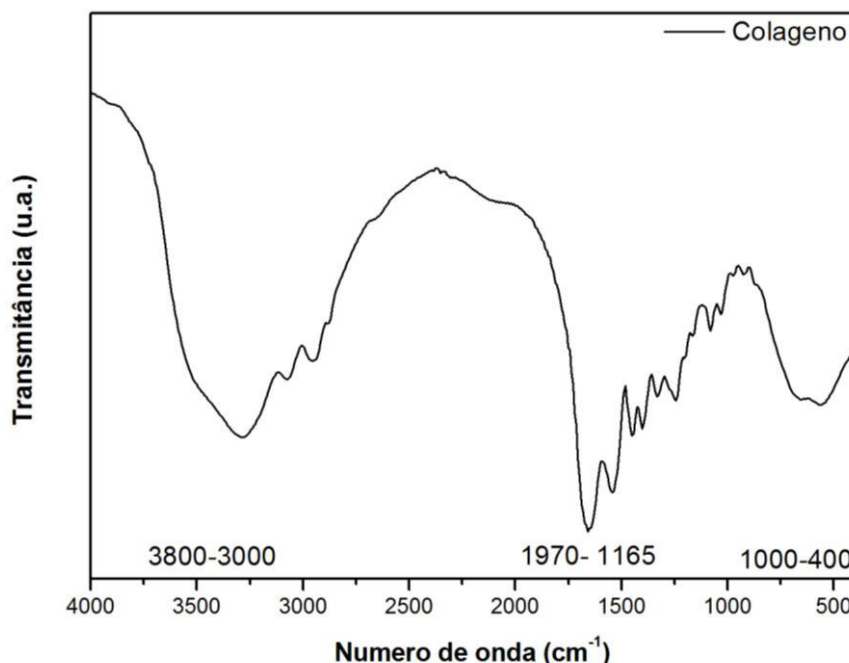
5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada em Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção do infravermelho mede a excitação vibracional dos átomos em torno das ligações que as conectam. Por isso, as posições das absorções dependem dos tipos dos grupos funcionais presentes na amostra, resultando em um espectro único para cada substância individual. No presente trabalho a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) foi utilizada para identificação dos grupos característicos das amostras analisadas.

No espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do colágeno (Figura 9) é possível observar uma banda bem larga na região de $3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramentos assimétricos O-H da água e do colágeno e do estiramento N-H de aminas secundárias. Uma banda mais fraca aparece em aproximadamente 3100 cm^{-1} , o que é atribuído a uma harmônica da banda que aparece em 1560 cm^{-1} . Uma banda em aproximadamente 2962 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico da ligação C-H [68].

Bandas na faixa de $1647\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos dos grupos carboxílicos do colágeno [53], das bandas de estiramento C-N e das bandas de dobramento N-H. Em 1647 cm^{-1} ocorre uma banda larga, devido ao estiramento da carbonila, típico de amida primária; em 1560 cm^{-1} está relacionada a uma banda de desdobramentos no plano da ligação N-H combinada com uma banda de estiramento C-N já mencionada [59,66]. Também, na faixa de $1235\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$, aparecem bandas correspondentes a vibrações no plano de aminas terciárias e primárias seguido de uma banda larga entre $750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ [68].

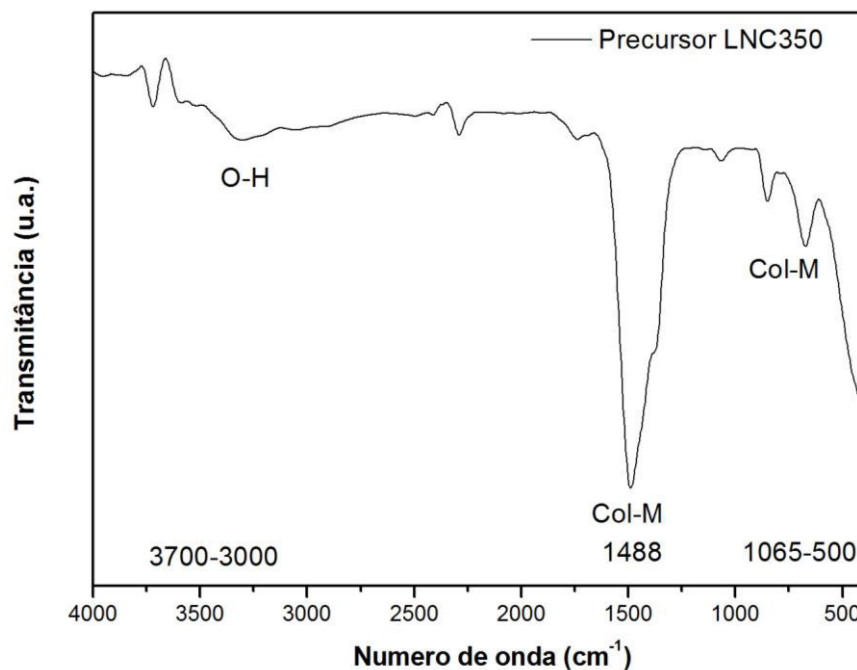
Figura 9. Espectro FTIR do colágeno puro.



Fonte: Produção própria, 2017.

A Figura 10 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor da perovskita (LNC350). Pode-se observar bandas características de compostos que apresentam grupos aminoácidos em sua composição. Assim, como na amostra de colágeno puro, o espectro também apresenta uma banda na região de 3700-3000 cm⁻¹ e na faixa de 1630 cm⁻¹ que pode ser atribuída às vibrações de estiramento do grupo O-H da água de hidratação do colágeno e do material remanescente da síntese. Observa-se um deslocamento a número de onda menores na região atribuída aos estiramentos dos grupos carboxílicos do agente complexante. Bandas são observadas na faixa de 1488-1300 cm⁻¹, o que sugere uma possível coordenação do metal com os grupos carboxílicos do agente complexante. Na faixa de 1065-500 cm⁻¹ apareceram duas bandas que, segundo a literatura, pode ser atribuídas à possível coordenação dos grupos carboxilatos com os metais presentes [66].

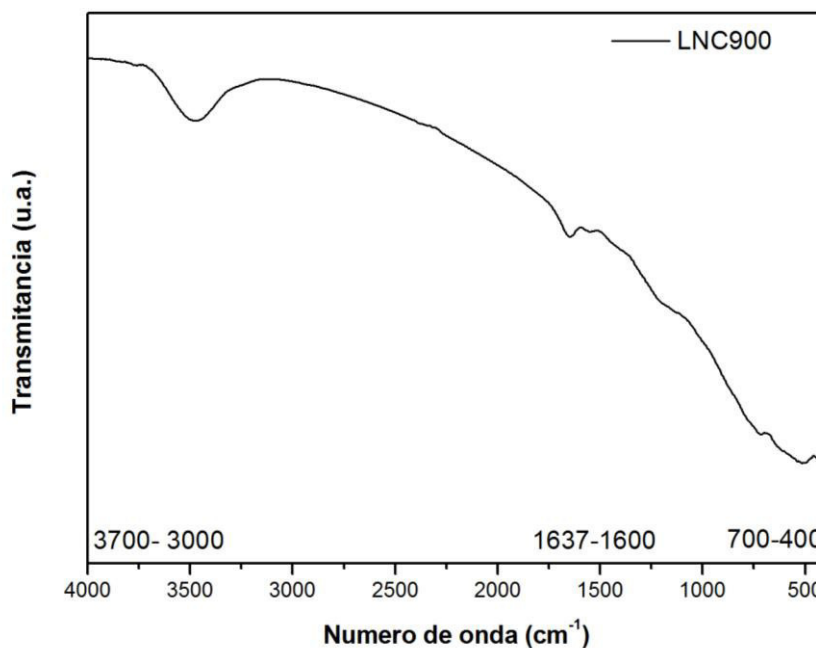
Figura 10. Espectro FTIR do pó precursor LNC350.



Fonte: Produção própria, 2017.

O espectro FTIR do material calcinado a 900 °C (amostra LNC900) é mostrado na Figura 11. Observa-se bandas características do grupamento O-H, mas verifica-se, principalmente, o desaparecimento da banda sugerida como sendo da coordenação do metal com grupos carboxílicos e aminas do colágeno. Bandas observadas na faixa 700-400 cm⁻¹ podem ser atribuídos à ligação metal-oxigênio [69, 70].

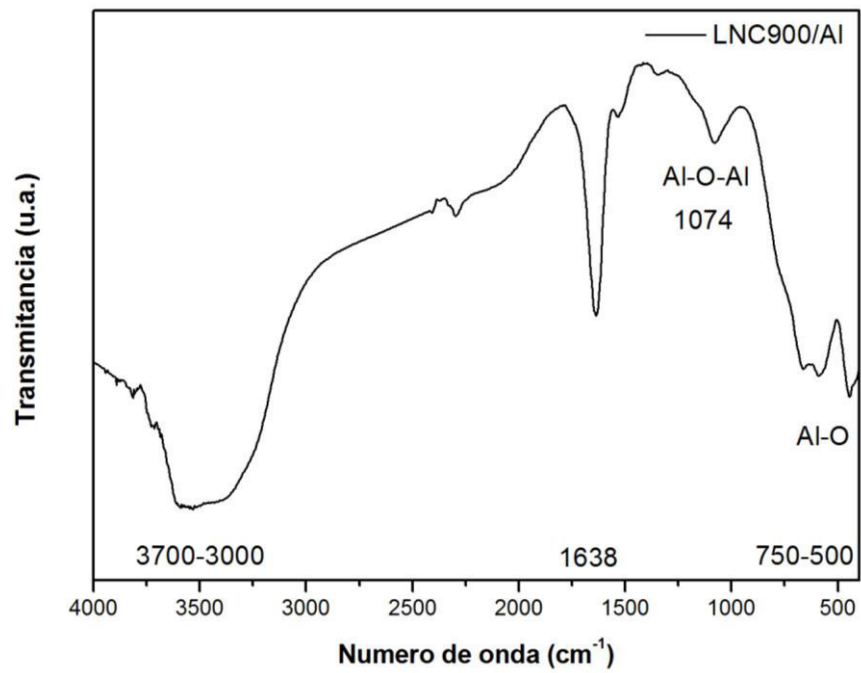
Figura 11. Espectro FTIR do material LNC900.



Fonte: Produção própria, 2017.

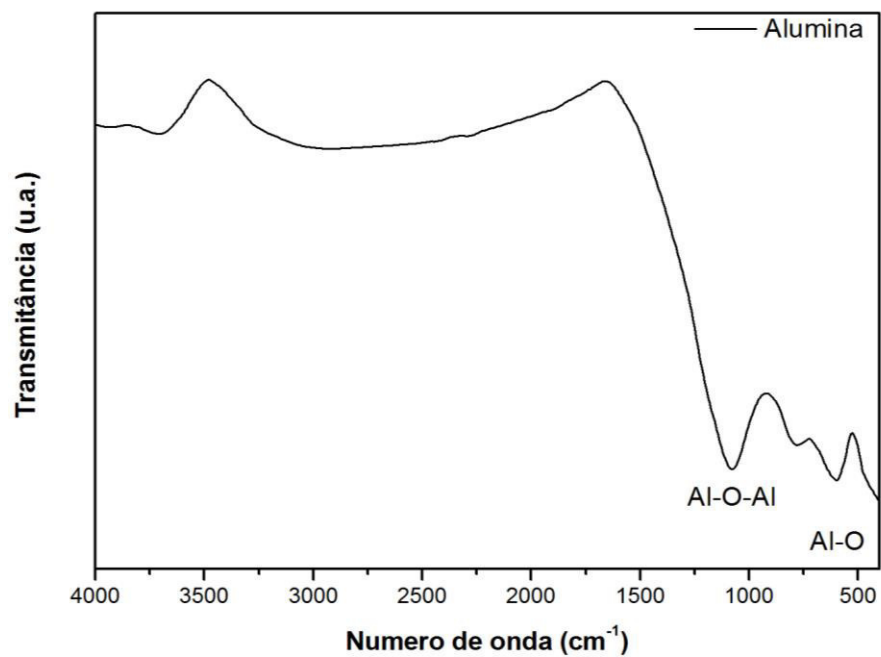
Nas Figuras 12 e 13 são mostrados os espectros de infravermelho do material suportado em alumina e da alumina pura, respectivamente. O espectro da amostra suportada em alumina (LNC900/Al) apresenta bandas intensas de absorção referente à vibração do estiramento O-H, acompanhada de uma banda em 1638 cm⁻¹. Na literatura é possível verificar trabalhos que relatam a presença dessas bandas atribuídas aos modos de estiramentos e desdobramentos da água adsorvida em suportes de óxidos [71]. Bandas observadas em números de ondas menores (1200-400 cm⁻¹) são atribuídas às ligações Al-O e Al-O-Al do suporte [72]. Comparando o espectro mostrado na Figura 13 com o espectro da alumina pura apresentado na Figura 14 é possível constatar modificações significativas no perfil das bandas relativas às ligações Al-O, sugerindo que mudanças estruturais podem ter ocorrido no suporte.

Figura 12. Espectro FTIR do material LNC9/Al.



Fonte: Produção própria, 2017.

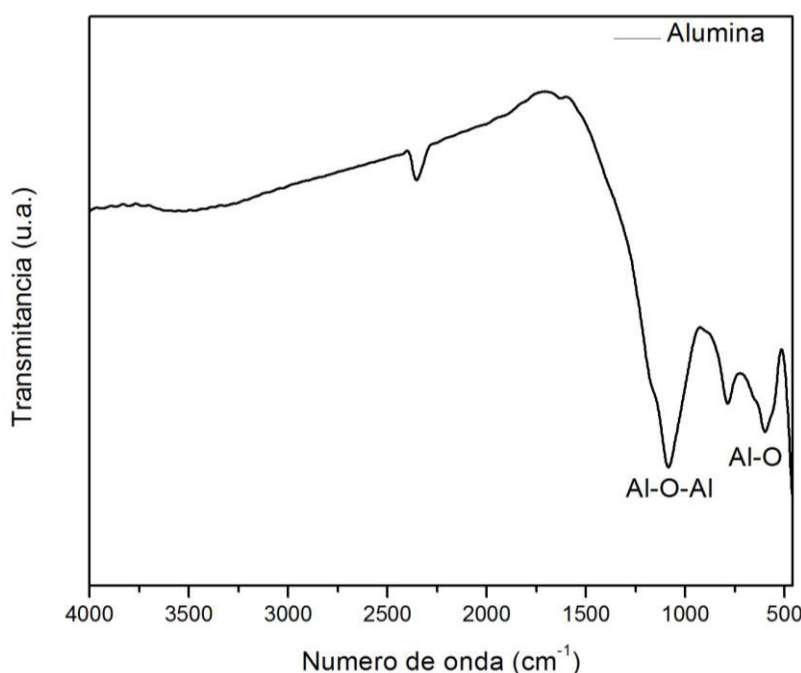
Figura 13. Espectro FTIR da alumina pura.



Fonte: Produção própria, 2017.

Para avaliação de parâmetros que influenciaram uma possível mudança estrutural no suporte alumina foi avaliado uma amostra do suporte, apenas na presença do solvente utilizado no processo de impregnação, a fim de sugerir se a mudança causada se deve ao fato da interação entre os grupos pertencentes ao solvente e os grupos provenientes da alumina. A Figura 14 exibe o espectro FTIR da alumina pura após a vaporização do solvente álcool etílico, na qual observa-se a manutenção das bandas referentes aos estiramentos das ligações Al-O-Al e Al-O do suporte. Podendo verificar que não houve mudanças significativas em relação a estas quanto as suas transmitâncias. Diante disso, sugere-se que a utilização do solvente não influenciou efetivamente as mudanças estruturais observadas na alumina e que, provavelmente, esse fato deve-se as possíveis interações ocorridas na superfície da perovskita LNC900.

Figura 14. Espectro FTIR da alumina pura após a vaporização do solvente álcool etílico.

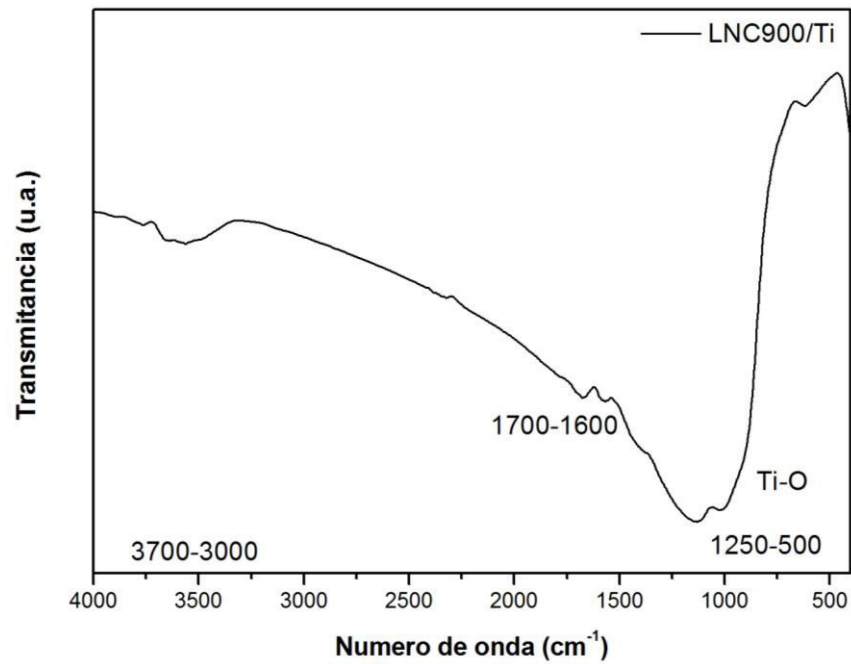


Fonte: Produção própria, 2017.

A Figura 15 mostra o espectro de infravermelho do material suportado em titânia LNC900/Ti. Assim, como no espectro da amostra LNC900/Al também foi possível observar bandas referentes a estiramentos O-H de água adsorvida em suportes de sólidos. Bandas em 1250-500 cm^{-1} são atribuídas as ligações Ti-O e Ti-O-Ti do

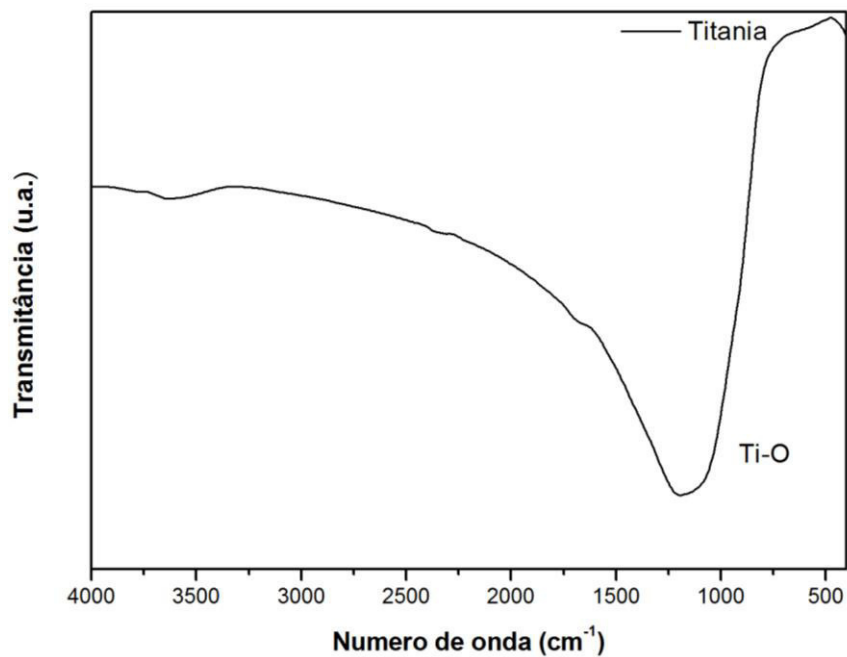
suporte titânia [73], que podem ser comprovadas pelo espectro FTIR da titânia pura, demonstrado na Figura 16.

Figura 15. Espectro FTIR do material LNC900/Ti.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 16. Espectro FTIR da titânia pura.



Fonte: Produção própria, 2017.

Diferentemente da amostra LNC900/Al, a amostra suportada em titânia LNC900/Ti não apresentou mudanças significativas nos perfis de suas bandas, sugerindo que, possivelmente, a interação presente entre a superfície do perovskita e do suporte, para este caso, apresente um caráter mais fraco.

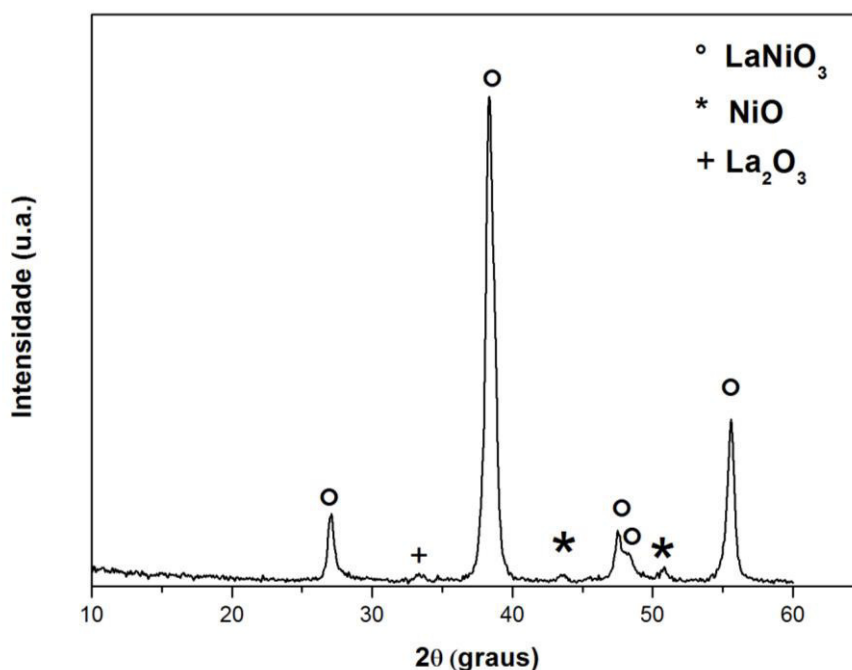
5.3. Análise estrutural dos materiais sintetizados.

Para análise estrutural dos materiais sintetizados, a fim de comprovar a formação dos materiais desejados, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X e redução à temperatura programada.

A difratometria de raios X, tida como uma técnica padrão para caracterização de materiais cristalinos, foi utilizada para identificação das fases presentes e para determinação do tamanho do cristalito dos materiais sintetizados e calcinados a 900 °C por 2 horas. A formação da fase perovskita na amostra LNC900 pode ser observada na Figura 17 e confirmada quando comparada ao padrão de difração JCPD-33-0711 [74] para perovskita LaNiO_3 com estrutura romboédrica e grupo espacial R-3m.

O difratograma apresenta picos de maiores intensidades em $2\theta = 27,06^\circ$; $38,38^\circ$, $47,60^\circ$ e $55,56^\circ$ atribuídas à perovskita LaNiO_3 . Estes resultados indicam que o método de síntese usando colágeno é eficiente na obtenção desse tipo de material. Foram identificados também picos de baixa intensidade em $2\theta = 33,53^\circ$ e $2\theta = 43,45^\circ$; $50,77^\circ$ que são atribuídos a La_2O_3 e NiO , respectivamente.

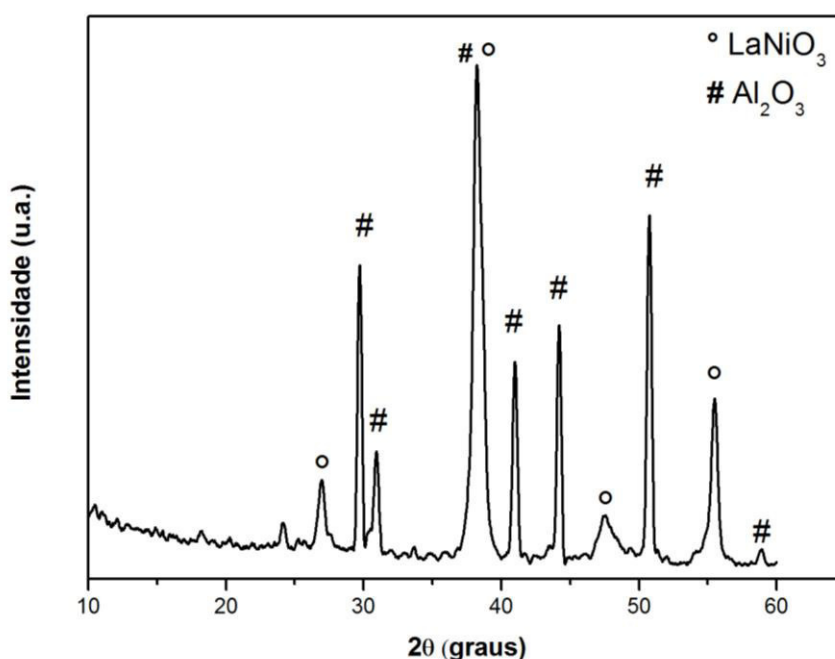
Figura 17. Difratograma de raios X do material LNC900.



Fonte: Produção própria, 2017.

A Figura 18 mostra o difratograma de raios X do material suportado em alumina. Neste difratograma é possível observar os picos característicos da perovskita e do suporte utilizado. Os picos em $2\theta = 29,80^\circ$; $41,16^\circ$; $44,20^\circ$ e $50,81^\circ$ são atribuídos à fase cristalográfica Al_2O_3 , pois estes estão de acordo com os picos característicos apresentados no difratograma da alumina pura (Figura 19) e de acordo com o padrão JCPDS-10-0173.

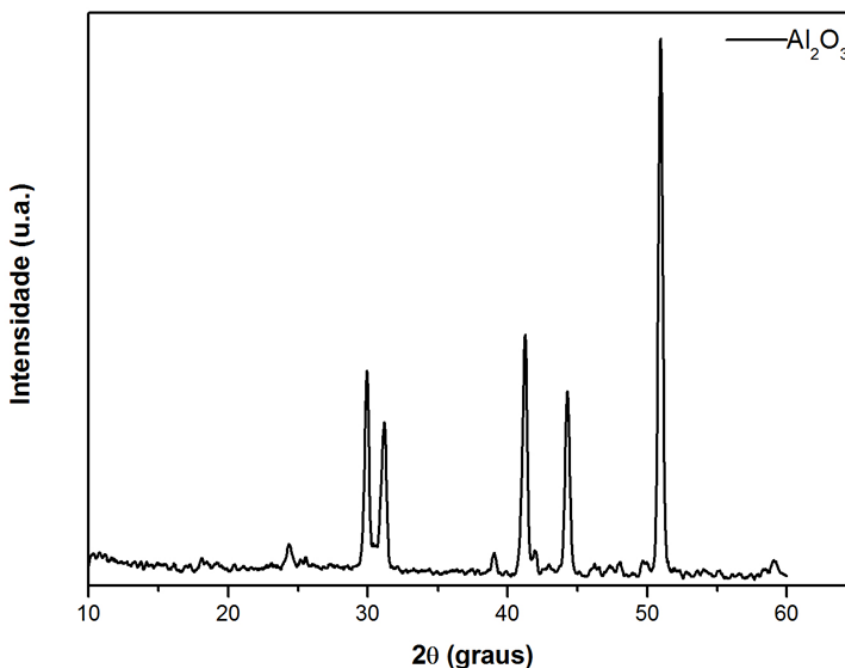
Figura 18. Difratograma de raios X do material LNC900/Al.



Fonte: Produção própria, 2017.

Também na Figura 19 foram observados picos em $2\theta = 31,21^\circ$ e $38,98^\circ$ que são atribuídos a uma segunda forma cristalográfica presente $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. As figuras avaliadas confirmam a formação da perovskita suportada LNC900/Al, caracterizado pela manutenção de sua estrutura.

Figura 19. Difratoograma de raios X da Al_2O_3 .



Fonte: Produção própria, 2017.

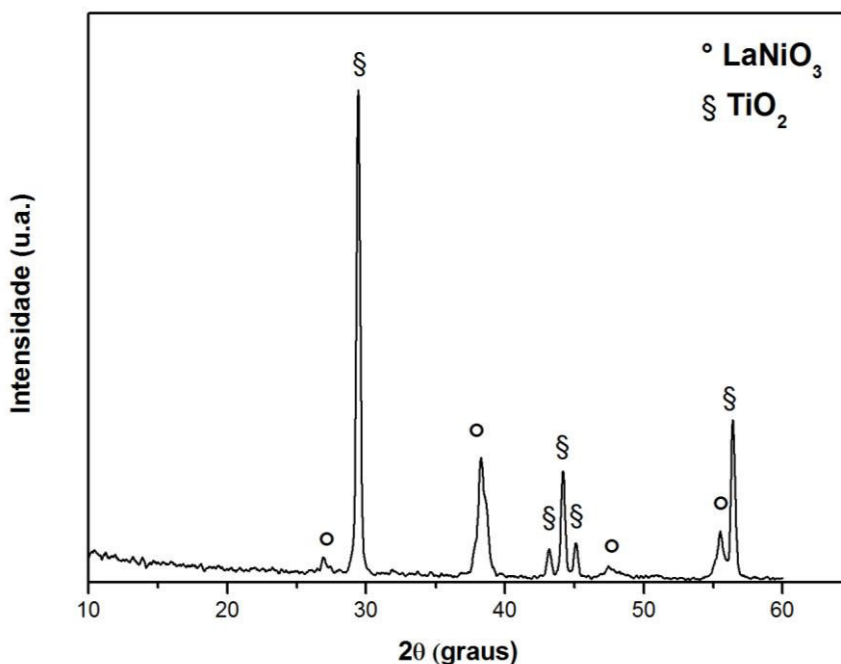
Ainda nos difratogramas apresentados (Figuras 18 e 19) é possível constatar que as intensidades relativas atribuídas à alumina sofreram alterações quando esta atuou como suporte. Inversões com relação às intensidades foram observadas nos picos em $2\theta = 41,16^\circ$ e $44,20^\circ$. Além disso, o pico em $2\theta = 50,81^\circ$ mostrado na Figura 19, apresentou uma diminuição significativa em sua intensidade na amostra LNC900/Al. Dados da literatura têm mostrado que os procedimentos de sínteses podem resultar em modificações estruturais da alumina e, desta forma, picos de baixa intensidade podem mostrar-se mais intensos [32].

Na Figura 18 observa-se que o pico de maior intensidade apresentou uma diminuição em sua intensidade relativa de mais de 50%, considerando que a intensidade relativa para esse mesmo pico na amostra da perovskita mássica (Figura 18) era de $I = 514,43$ cps e passou para $I = 199,50$ cps. Essa diminuição deve-se ao fato de que as intensidades dos picos estão relacionadas com a abundância de cada fase na amostra e, para a amostra LNC900/Al, apenas 15% em massa de perovskita foi utilizado. Porém, outro fato a ser analisado é que apesar da diminuição na intensidade relativa desse pico, observa-se que o valor encontrado ainda está acima do esperado, visto que o esperado seria uma intensidade relativa na faixa de 77 cps.

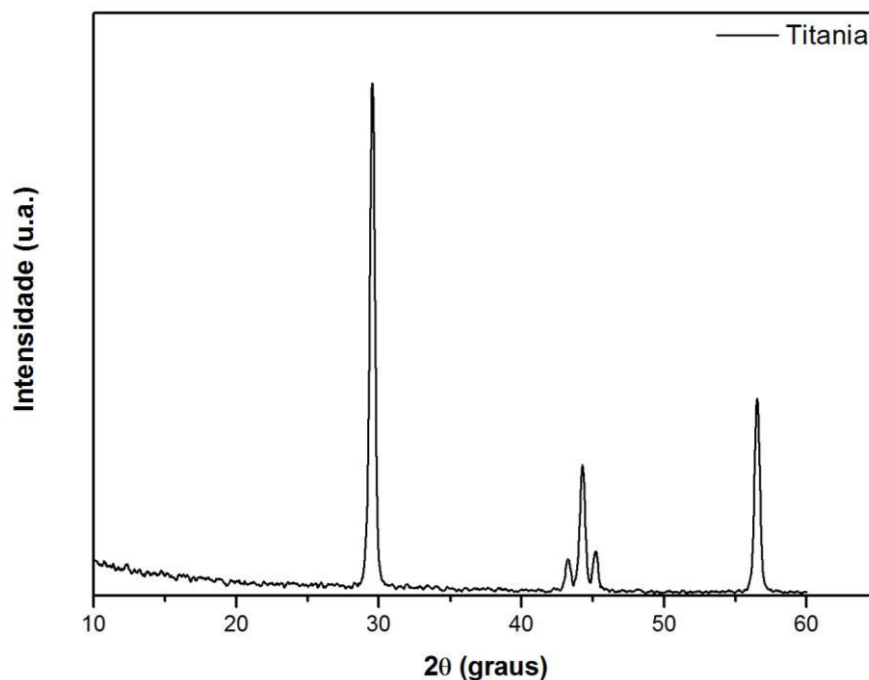
Esses resultados estão colaborando, assim como também sugerindo nos espectros FTIR da amostra suportada em alumina, para afirmar que ocorreram modificações estruturais da alumina e, que estas contribuíram para o aumento da intensidade relativa do pico em $2\theta = 38,21^\circ$ (Figura 18). Ou seja, como o pico principal relativo da fase perovskita está muito próximo ao valor do pico $2\theta = 38,98^\circ$ da alumina pura (Figura 19), supõe-se que houve uma sobreposição entre eles e que a intensidade medida foi uma soma da contribuição dos dois.

A Figura 20 mostra o difratograma de raios X da perovskita suportada em titânia. Comparando com a Figura 21, a qual apresenta o difratograma da titânia em sua forma cristalográfica anatase, de acordo com o padrão de difração JCPDS-21-1272, observou-se que tanto os picos da perovskita LaNiO_3 quanto do suporte titânia foram mantidos, o que prova que a presença do suporte não alterou a estrutura cristalina da perovskita sintetizada. Foi observado que as intensidades relativas aos picos da perovskita apresentaram valores menores, devido à proporção pequena utilizada no processo de impregnação do suporte.

Figura 20. Difratograma de raios X do material LNC900/Ti.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 21. Difratoograma de raios X da TiO_2 .

Fonte: Produção própria, 2017.

Os resultados apresentados nas Figuras 18 e 20 indicam que a alumina e a titânia, em conjunto com o método de síntese utilizado, são adequadas para serem utilizadas como suporte para a perovskita, tendo em vista que a estrutura perovskita foi mantida nos materiais suportados após os procedimentos de síntese utilizados.

A Tabela 5 mostra os resultados de tamanho de cristalito da perovskita mássica (LNC900) e suportada em titânia (LNC900/Ti). Para a perovskita suportada em alumina (LNC900/Al) não foi possível medir o tamanho do cristalito por ter ocorrido sobreposição dos picos da perovskita e do suporte.

Tabela 5. Tamanho do cristalito da perovskita mássica (LNC900) e suportada em alumina (LNC900/Al) e titânia (LNC900/Ti).

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
LNC900	16
LNC900/Al	--
LNC900/Ti	16

Fonte: Produção própria, 2017.

O valor encontrado para o tamanho do cristalito nesse trabalho condiz com valores relatados na literatura para obtenção de óxidos do tipo perovskita a base de níquel. Oliveira e colaboradores (2010) [34] sintetizaram perovskitas a base de níquel e gelatina como precursor orgânico e obtiveram tamanho de cristalito na faixa de 13 nm a 16 nm. Moraes Júnior (2013) [43] em estudo para investigação da influência da substituição parcial do sitio A na formação de perovskitas a base de níquel, obteve perovskitas com tamanhos de cristalitos de 14 nm.

Os valores idênticos de tamanho médio dos cristalitos obtidos sugerem que deve ter ocorrido uma fraca interação entre os cristalitos da perovskita e as partículas do suporte utilizado, o que resultou em misturas físicas das partículas da perovskita e do suporte.

Para avaliação da presença da espécie Ni^{3+} na estrutura cristalina, visto que obrigatoriamente, o níquel muda seu estado de oxidação para possibilitar a formação do óxido estável do tipo perovskita, as amostras LNC900, LNC900/Al e LNC900/ Ti foram submetidas a análise de redução à temperatura programada. Com essa técnica foi possível avaliar as fases redutíveis do metal presente na estrutura quando submetida a uma atmosfera de hidrogênio.

Na Figura 22 é possível observar que tanto a amostra mássica quanto as amostras suportadas apresentaram duas zonas de redução, em concordância com resultados encontrados na literatura que descrevem a síntese do mesmo tipo de material estudado. As faixas que vão de 393 a 400 °C e 533 a 551 °C são atribuídas as mudanças ocorridas na estrutura das perovskitas. A primeira refere-se à redução das espécies Ni^{3+} a Ni^{2+} e a segunda atribuída a redução de Ni^{2+} a Ni^0 [75,30]. Segue nas equações 6, 7 e 9 a representação das reações ocorridas.

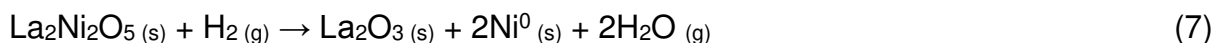
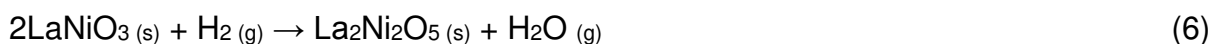
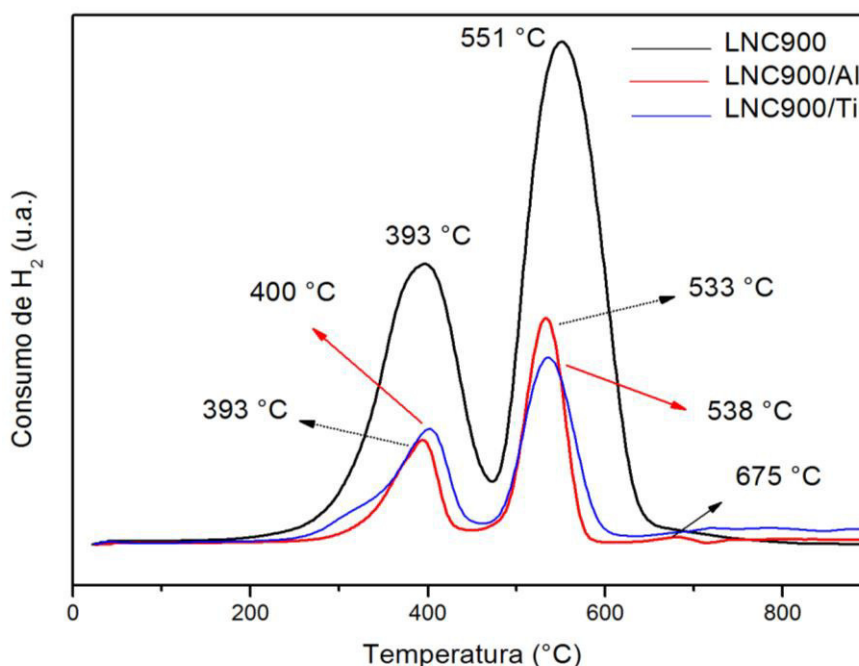


Figura 22. Perfis de redução à temperatura programada para as perovskitas LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti.



Fonte: Produção própria, 2017.

Observa-se que houve um deslocamento dos picos nas amostras LNC900/Al e LNC900/Ti quando comparados a amostra LNC900, exceto para o primeiro pico da amostra suportada em alumina, que se manteve em 393 °C. Ainda nessa amostra, pode-se observar o aparecimento de um leve pico em 675 °C, que segundo Maia, Bellido e Assaf (2007) [76] pode ser atribuída a uma possível formação de aluminato de níquel não estequiométrico, resultante de uma interação do NiO remanescente com o suporte alumina. Possíveis interações entre o óxido de níquel e o suporte titânia não foram observadas na amostra LNC900/Ti, porém, diferentemente das demais, esta amostra apresentou um ombro em seu primeiro pico de redução em 393 °C. É comum, na redução de perovskitas do tipo LaNiO_3 , o aparecimento dessa assimetria nos picos para os casos em que são formadas perovskitas que apresentam fases secundárias, como NiO [30,75].

Outro fato importante foi a diminuição significativa nas áreas dos picos das amostras suportadas, visto que o consumo de H_2 , para as amostras LNC900/Al e LNC900/Ti, foi inferior ao consumo de H_2 para a amostra LNC900. Nele *et al* (2006) [77], propôs um estudo utilizando planejamento fatorial para avaliação de parâmetros experimentais que influenciavam os perfis de redução de amostras de óxidos

suportados em alumina e identificou, dentre outros fatores, que o aumento na quantidade de amostra redutível influencia significativamente nos perfis de redução, transferindo-o para temperaturas mais altas. Para as amostras citadas, observamos uma diminuição nas temperaturas para o segundo pico de redução, considerando que houve uma diminuição na quantidade de amostra redutível, visto que para as amostras suportadas apenas 15% são referentes a massa de perovskita. Portanto, menos H_2 é necessário para provocar a redução das espécies suportadas.

A completa redução do Ni^{2+} para Ni^0 ocorreu acima de 700 °C para todas as amostras.

5.4. Área Superficial Específica (ASE)

Embora grande parte das rotas de preparação utilizadas para obtenção de óxidos do tipo perovskitas já estão consolidadas quanto a obtenção de materiais puros e ativos, o grande desafio ainda é diminuir o processo de aglomeração das partículas ocasionadas pelo longo período de calcinação e obter perovskitas com elevada área superficial.

Os resultados da área superficial específica das amostras LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Área superficial específica (ASE) da perovskita mássica (LNC900) e suportada em alumina (LNC900/Al) e titânia (LNC900/Ti).

Amostra	Material	ASE (m ² /g)
LNC900	LaNiO ₃	93
LNC900/ Al	LaNiO ₃ / Al ₂ O ₃	96
LNC900/ Ti	LaNiO ₃ / TiO ₂	113

Fonte: Produção própria, 2017.

Os resultados mostram um aumento da área superficial específica nas amostras suportadas em alumina e titânia, o que caracteriza maior dispersão das partículas ativas do adsorvente sobre a superfície do suporte, em concordância com resultados na literatura [78], visto que tanto a alumina quanto a titânia são matrizes porosas.

A utilização do método proposto neste trabalho possibilita a obtenção de perovskitas com áreas superficiais maiores quando comparadas com outros métodos. Margellou et al. (2016) [17] sintetizou perovskitas utilizando matrizes de aminoácidos como agente direcionador e obteve perovskitas de áreas superficiais entre 42 e 59 m² g⁻¹. C. Anjaneyulu et al. (2016) [79] investigando a influência do Zn nas matrizes de óxidos a base de níquel, conseguiu obter óxido puro suportado em alumina com área superficial específica de 161 m²/g.

5.5. Ensaios de adsorção em fase líquida

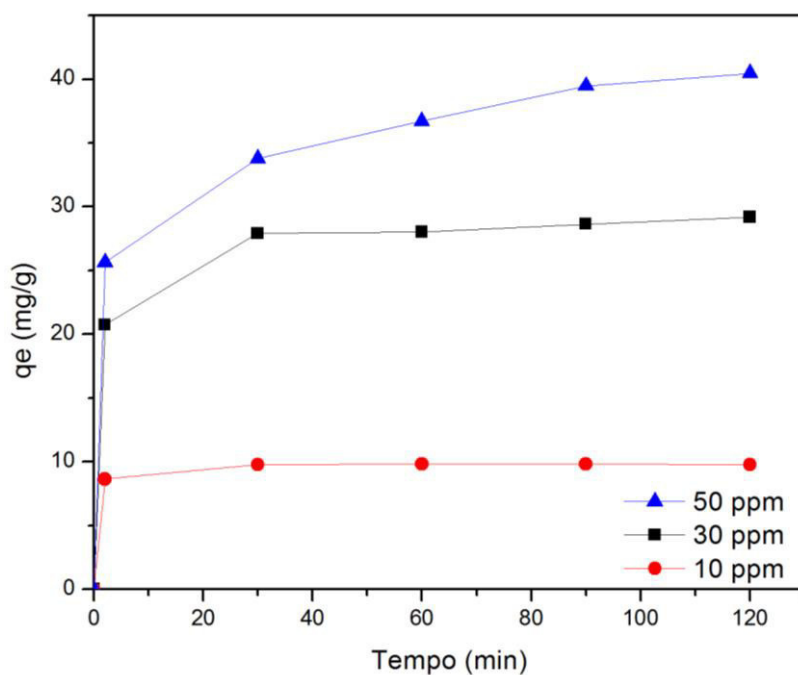
Para avaliar o efeito da concentração inicial e do tempo de reação necessária para remoção do corante vermelho congo foram realizados estudos com soluções aquosas do corante com concentrações de 10, 30 e 50 ppm em um intervalo de tempo na faixa de 0 a 120 minutos. A Figura 23 mostra os resultados destes estudos relacionando a capacidade de adsorção (q_e) da perovskita pura LNC900 em função do tempo para as soluções de diferentes concentrações.

Analisando os dados obtidos, podemos observar que o aumento na concentração do vermelho congo de 10 para 50 ppm, promoveu o crescimento da quantidade de corante adsorvido de 9,80 para 40,47 mg.g^{-1} no tempo máximo de 120 minutos. Além disso, observa-se que a adsorção ocorreu de forma rápida nos primeiros 2 minutos, para todas as concentrações e, de forma mais gradual, com o aumento do tempo de contato e 30 para 90 minutos. A partir desse tempo, observa-se uma diminuição na capacidade de adsorção do sistema, caracterizado pelo aumento insignificativo na quantidade de corante adsorvida, sugerindo que o sistema atinge o equilíbrio. Comportamentos similares foram obtidos por Wang *et al*, (2011) [53] ao estudar o comportamento de adsorção do vermelho congo em superfícies de óxidos do tipo $\text{Fe}_{2.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$ e por Acemioğlu (2004) [54] ao estudar a adsorção do vermelho congo em superfícies de cinzas ricas em óxido de cálcio.

Para o ensaio com solução de concentração 10 ppm, o sistema estabilizou mais rapidamente quando comparada aos demais, atingindo seu valor máximo de adsorção no tempo de 60 minutos. Esse fato pode ser justificado devido à baixa concentração de corante presente.

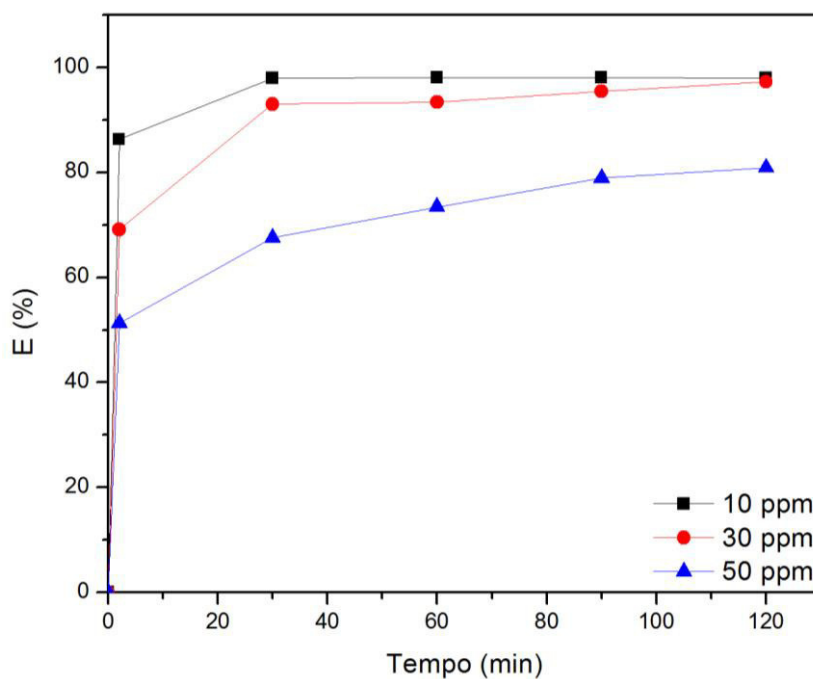
A Figura 24 mostra os resultados da eficiência (E) de remoção do corante vermelho congo nas soluções em função do tempo utilizando a mesma perovskita. Os resultados encontrados foram 98,11%; 97,25% e 80,94 % para as concentrações de 10, 30 e 50 ppm, respectivamente. Esses dados demonstram uma excelente eficiência da perovskita LNC900 quando utilizada como adsorvente na remoção desse tipo de corante e, que esta decresce em função do aumento da concentração da solução do corante.

Figura 23. Capacidade de adsorção (q_e) em função do tempo utilizando a perovskita LNC900 em soluções de vermelho congo de diferentes concentrações.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 24. Eficiência (E) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando a perovskita LNC900 em soluções de diferentes concentrações.



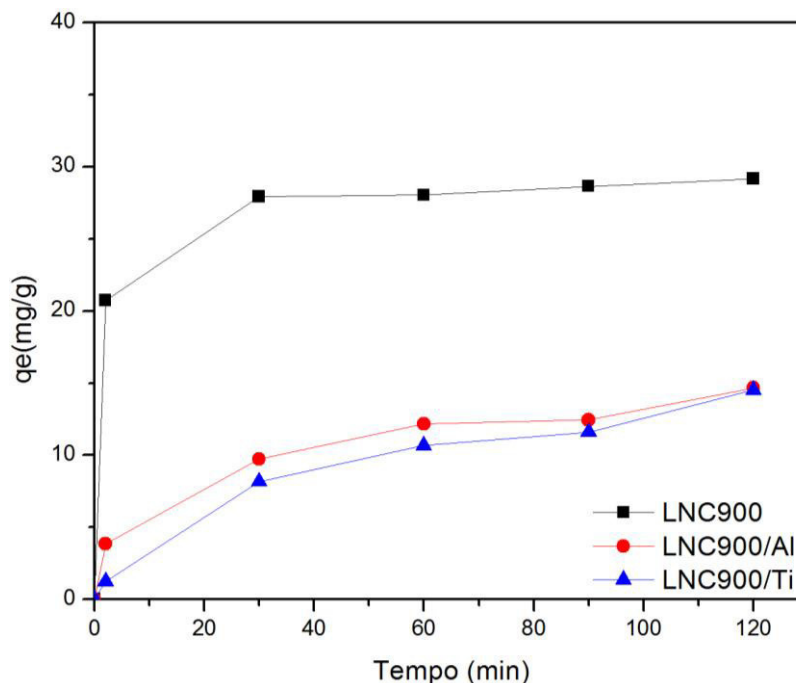
Fonte: Produção própria, 2017.

Tendo em vista que os resultados obtidos para a perovskita mássica (LNC900) apontaram que os ensaios com solução de concentração 10 ppm, apesar de apresentar uma maior eficiência de remoção, estabilizou rapidamente devido à baixa concentração do corante, o que possivelmente dificultaria na análise da potencialidade de utilização da perovskita como adsorvente e que, para os ensaios com a solução de 50 ppm, mesmo apresentando maior valor de q_e , apresentou um valor de E inferior ao demais encontrados, foi escolhido para avaliação do efeito do suporte do adsorvente no processo de remoção, os ensaios com a solução de vermelho congo de 30 ppm.

A Figura 25 mostra os resultados da capacidade de adsorção (q_e) do corante vermelho congo utilizando os adsorventes LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti. Verifica-se pelos valores encontrados um comportamento similar entre os adsorventes suportados com titânia e alumina, caracterizados pela diminuição na quantidade de corante adsorvido, visto que os materiais suportados apresentam uma menor quantidade de sítios disponíveis em sua superfície para interação com os grupos presentes do corante, pelo fato de que nessas amostras 75% em massa refere-se aos suportes. Além disso, os valores máximos ($t=120$ min), $14,67 \text{ mg. g}^{-1}$ para o adsorvente LNC900/Al e $14,51 \text{ mg. g}^{-1}$ para o adsorvente LNC900/Ti sugerem que o processo de adsorção ocorre devido aos sítios da perovskita e não dos suportes.

Porém, sabe-se que a presença dos suportes aumentou a área superficial da perovskita LNC900, influenciando na dispersão dos sítios ativos. Portanto, esse fato deve influenciar no processo de adsorção, visto que tal fenômeno depende das propriedades superficiais das espécies envolvidas [38,64]. Considerando que o adsorvente mássico LNC900 obteve uma quantidade de corante adsorvido de $29,17 \text{ mg.g}^{-1}$, esperava-se que para os adsorventes suportados LNC900/Al e LNC900/Ti obtivessem valores aproximados de $4,40 \text{ mg.g}^{-1}$ para ambos. Tal fato sugere que a utilização de suportes melhora a capacidade de adsorção em mais de 50%, permitindo assim, uma economicidade nos materiais utilizados.

Figura 25. Capacidade de adsorção (q_e) em função do tempo das perovskitas LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti em solução de vermelho congo de 30 ppm.



Fonte: Produção própria, 2017.

Para avaliação da contribuição dos suportes no processo de adsorção do vermelho congo foram feitos ensaios apenas com os suportes puros e a solução de concentração de 30 ppm. O valor encontrado para o suporte alumina ($q_e=1,08 \text{ mg.g}^{-1}$), representado na Figura 26, confirmam a sugestão feita anteriormente, provando que a capacidade de adsorção é proveniente dos sítios ativos da perovskita e, que o suporte atua melhorando a dispersão destes, potencializando essa capacidade. Já para o suporte titânia, essa avaliação não foi possível, tendo em vista que não foi obtido uma separação efetiva entre as partículas e o sobrenadante, apesar da tentativa de aumento do tempo de centrifugação e de adição de um processo de filtração simples. Isso juntamente com a avaliação do aspecto resultante da mistura após a adição da titânia na solução do vermelho congo (vide apêndice), sugere uma possível reação entre o suporte e o corante, tendo em vista que fase cristalográfica anatase da titânia utilizada como suporte apresenta propriedades fotocatalíticas.

A titânia (TiO_2) tem sido extensivamente estudado nas últimas décadas por ser um dos fotocatalisadores mais eficazes para oxidação à temperatura ambiente de muitos produtos orgânicos [80]. Bradha *et al.* (2015) [59] avaliou a adsorção do

vermelho congo sobre superfície de fotocatalisadores a base de titânia, sob luz visível e obteve resultados de 70,33% de eficiência. Para tanto, trabalhos na literatura atribui que a decomposição do composto orgânico deve-se ao fato de que, após a irradiação, o óxido de titânio geram portadores: pares de elétrons livres (e^-) e buracos positivos (h^+), que reagem com a água adsorvida em superfície, formando radicais hidroxila OH^\bullet , que irá degradar o corante em intermediário de menor peso molecular [59,80]. Possivelmente, no ensaio de adsorção em que se utilizou apenas a titânia pura, pode ter ocorrido uma reação fotocatalítica do vermelho congo com o suporte em questão.

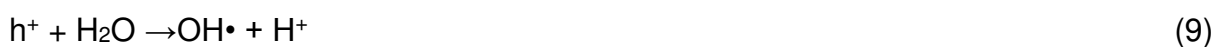
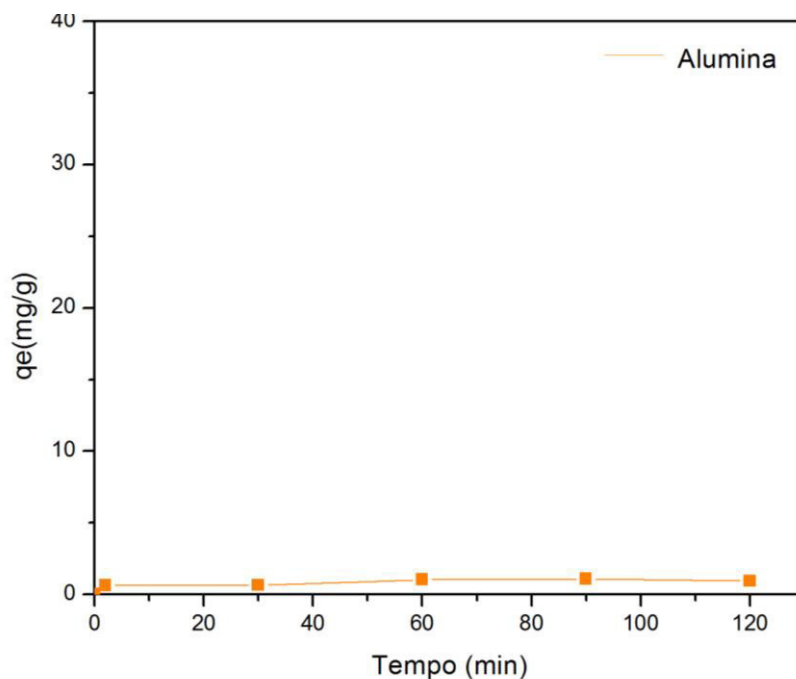


Figura 26. Capacidade de adsorção (q_e) em função do tempo da alumina em solução de vermelho congo de 30 ppm.



Fonte: Produção própria, 2017.

Todos os valores encontrados de **E** e **q_e** para os ensaios com os adsorventes LNC900, LNC900/Al, LNC900/Ti e alumina, estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7- Valores experimentais de Eficiência de remoção (**E**), Capacidade de adsorção (**qe**) dos ensaios feitos com as perovskitas LNC900, LNC900/Al, LNC900/Ti e alumina.

Amostra	Concentração (mg/L)	Tempo (min)	E (%)	qe (mg/g)
LNC900	10	0	00,00	00,00
		2	86,32	08,63
		30	97,96	09,80
		60	98,11	09,81
		90	98,11	09,81
		120	97,96	09,80
	30	0	00,00	00,00
		2	69,14	20,74
		30	93,05	27,91
		60	93,43	28,03
		90	95,49	28,65
		120	97,25	29,17
	50	0	00,00	00,00
		2	51,26	25,63
		30	67,58	33,79
		60	73,45	36,72
		90	78,96	39,48
		120	80,94	40,47
	30	0	00,00	00,00
		2	12,83	03,85
		30	32,39	9,72
		60	40,57	12,17
		90	41,48	12,44
		120	48,89	14,67
LNC900/Al	30	0	00,00	00,00
		2	04,13	01,24
		30	27,20	08,16
		60	35,52	10,66
		90	38,66	11,60
		120	48,36	14,51
LNC900/Ti	30	0	00,00	00,00
		2	02,06	00,62
		30	02,14	00,64
		60	03,44	01,03
		90	03,59	01,08
		120	03,13	00,94
Alumina	30	0	00,00	00,00
		2	02,06	00,62
		30	02,14	00,64
		60	03,44	01,03
		90	03,59	01,08
		120	03,13	00,94

Fonte: Produção própria, 2017.

5.5.1. Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como o adsorbato interage com o adsorvente [38,76,81]. Para simular as isotermas de adsorção em fase líquida, dois modelos comumente usados, as isotermas de Freundlich e Langmuir foram selecionados para explicar a interação corante-perovskita.

A isoterma de adsorção de Freundlich é empregada para descrever o processo de adsorção em superfícies heterogêneas e multicamadas [53,82], cuja equação linearizada pode ser expressa como:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{Aeq} \quad (11)$$

Onde,

q: Capacidade de adsorção (mg/g);

C_{Aeq} : Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg/L);

1/n: parâmetro relacionada à heterogeneidade da superfície, depende de valores experimentais;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g).

Já a isoterma de Langmuir admite que a estrutura do adsorvente é homogênea, onde todos os locais de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes [53,82] e pode ser expressa em sua forma linearizada como:

$$\frac{C_{Aeq}}{q_{Aeq}} = \frac{1}{K_A q_{AS}} + \frac{1}{q_{AS}} C_{Aeq} \quad (12)$$

Em que,

q_{Aeq} : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

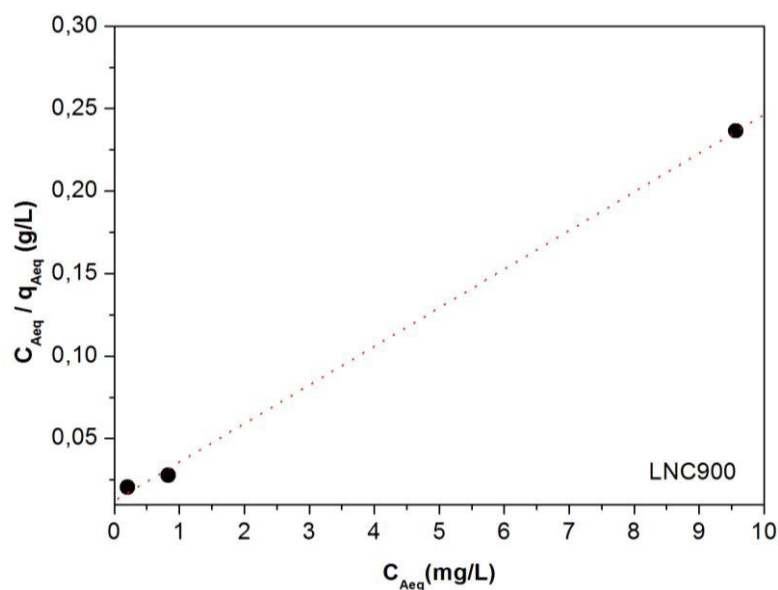
q_{AS} : Capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_A : constante de interação adsorbato/adsorvente (L/mg);

C_{Aeq} : Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg/L).

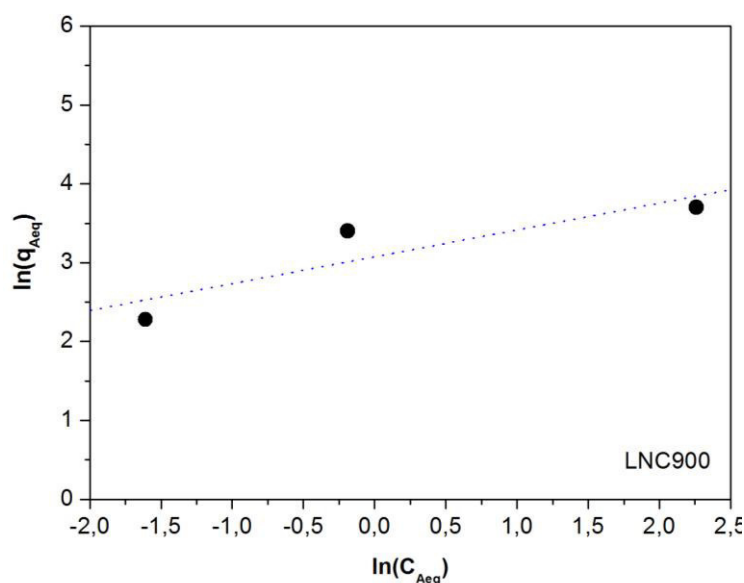
As Figuras 27 e 28 mostram as isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante vermelho congo usando a amostra pura LNC900, respectivamente. Os dados de C_{Aeq} e q_{Aeq} foram os últimos pontos experimentais obtidos para as diferentes concentrações.

Figura 27. Isoterma de Langmuir para a adsorção do corante vermelho congo utilizando a perovskita LNC900.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 28. Isoterma de Freundlich para a adsorção do corante vermelho congo utilizando a perovskita LNC900.



Fonte: Produção própria, 2017.

Os valores encontrados das isotermas de Freundlich e Langmuir obtidos a partir de um ajuste dos modelos aos dados experimentais estão resumidos na Tabela 8. Comparando os coeficientes de correlação (R^2) entre os dois modelos aplicados, é possível concluir que os valores experimentais se adaptaram, de forma mais satisfatória, a isoterma de equilíbrio de adsorção de Langmuir, com valor de $R^2=0,9991$. Portanto, é possível sugerir que o processo de adsorção ocorre em uma monocamada de superfície do adsorvente, interagindo assim, uma única molécula do adsorbato para cada sítio ativo da perovskita.

Tabela 8. Parâmetros encontrados para as isotermas de Freundlich e Langmuir.

Freundlich			Langmuir		
log K_F	1/n	R^2	1/ $k_a q_{AS}$	1/ q_{AS}	R^2
3,07452	0,3401	0,79143	0,01217	0,02341	0,9991

Fonte: Produção própria, 2017.

5.5.2. Cinética de adsorção

Um modelo isotérmico cinético foi aplicado para interpretação dos dados obtidos na adsorção do corante vermelho congo sobre as perovskitas LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti nas diferentes concentrações.

O modelo cinético de Pseudo-primeira ordem (PPO) é dado por [83]:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (13)$$

Onde,

q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio, em mg g^{-1} ;

q_m é a capacidade de adsorção máxima, em mg g^{-1} ;

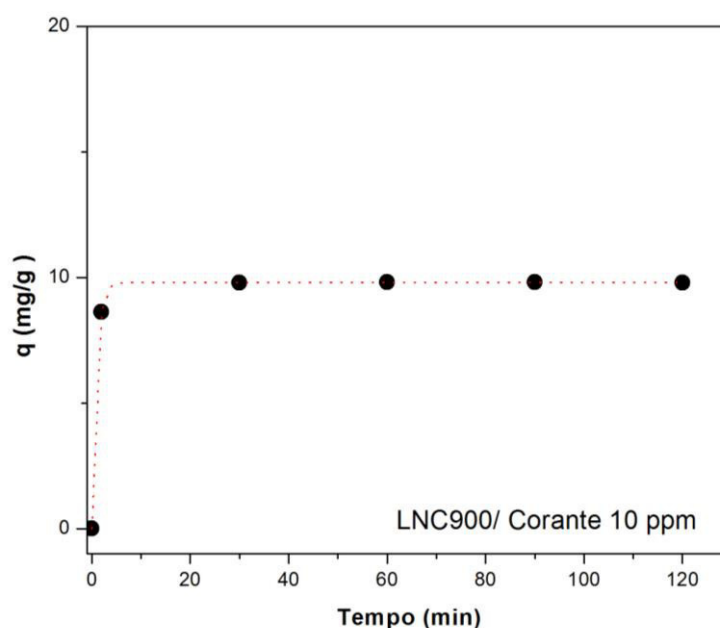
K_a é a constante de Langmuir;

C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio, em mg L^{-1} .

As Figuras 29, 30 e 31 mostram os valores encontrados pelo modelo de Pseudo-primeira ordem para a perovskita mássica de concentrações 10, 30 e 50 ppm, respectivamente. Os valores de q_{e1} estão concordantes com os dados experimentais apresentados na tabela 6 em função das diferentes concentrações. Isso indica que o modelo cinético escolhido foi adequado para avaliação da velocidade de adsorção, sugerindo que a velocidade de reação depende, exclusivamente, da concentração do adsorbato. Foi também possível observar que o modelo cinético escolhido ajustou-se melhor nos sistemas de concentrações menores, apresentando tempos de equilíbrio de aproximadamente 30 minutos.

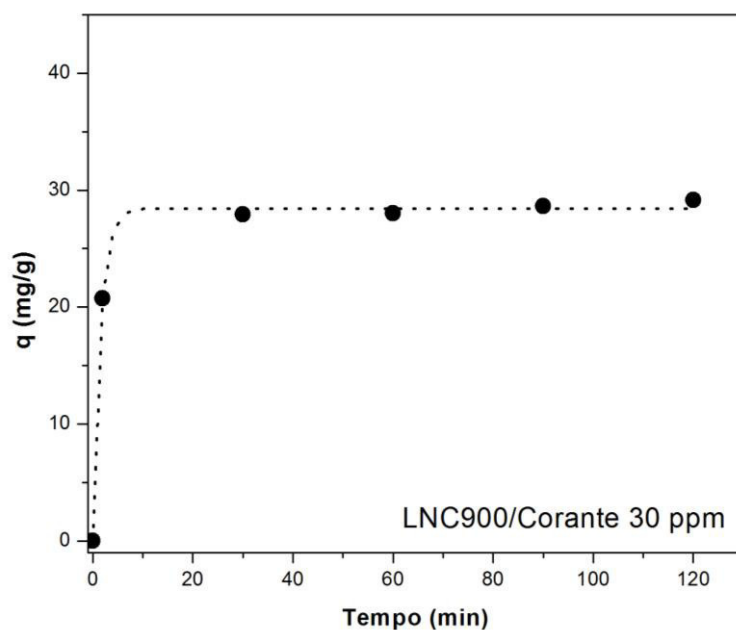
Para os testes com a perovskita pura, observa-se que quanto menor a concentração do vermelho congo, maior é o valor do coeficiente de correção, tendo $R^2=1$ para o teste de adsorção com a perovskita mássica em solução de vermelho congo de 10 ppm. Esses resultados, juntamente com as informações colhidas no estudo de equilíbrio da adsorção, sugerem que adsorção ocorre pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente para cada molécula que interage e, que quanto menor for a quantidade de adsorbato presente maior será a velocidade de adsorção, como pode ser visto pelos valores de k_1 .

Figura 29. Estudo cinético de Pseudo-primeira ordem da adsorção do vermelho congo (10 ppm) sobre a perovskita LNC900.



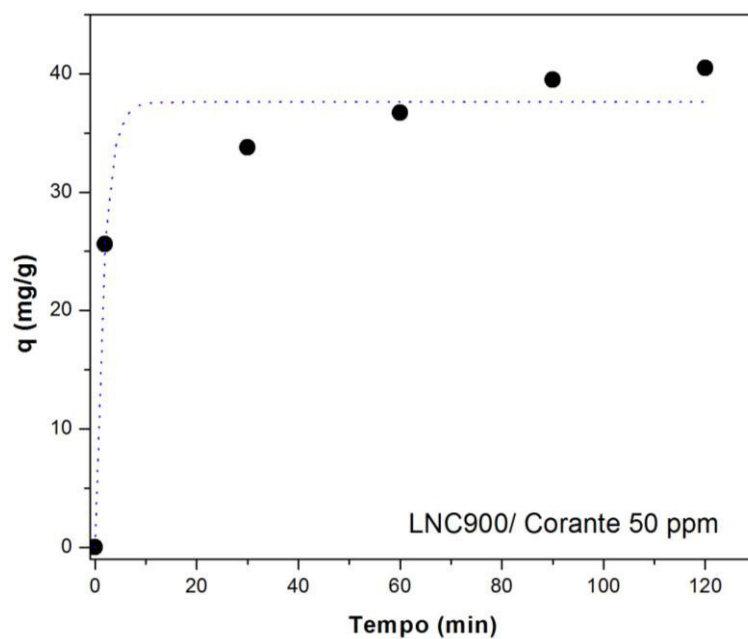
Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 30. Estudo cinético de Pseudo-primeira ordem da adsorção do vermelho congo (30 ppm) sobre a perovskita LNC900.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 31. Estudo cinético de Pseudo-primeira ordem da adsorção do vermelho congo (50 ppm) sobre a perovskita LNC900.

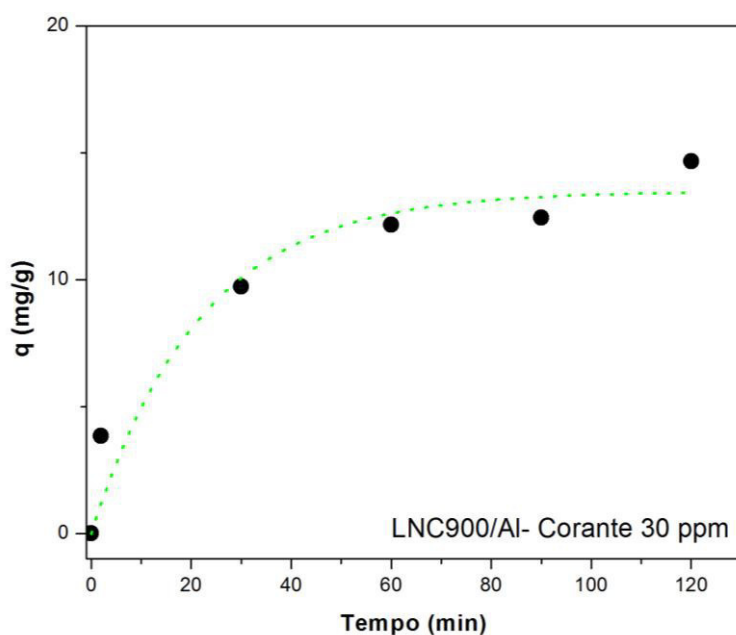


Fonte: Produção própria, 2017.

Foi avaliado o modelo de Pseudo-primeira ordem para os sistemas com as perovskitas suportadas em solução de concentração 30 ppm de vermelho congo. As

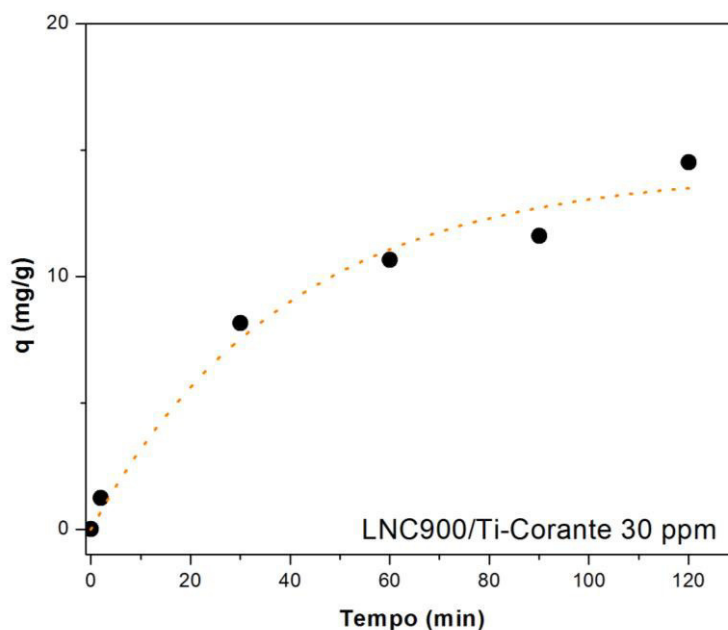
Figuras 32 e 33 mostram os valores encontrados para as perovskitas suportadas em alumina e titânia, respectivamente. Observa-se uma diminuição significativa nos valores da constante de velocidade k_1 para os sistemas suportados, tendo em vista que, para estes casos, a quantidade de sítios ativos disponíveis está reduzida. No entanto, percebe-se um comportamento similar entre os dois tipos de suportes avaliados, em que os valores de q_{e1} estão superiores ao esperado. Esse fato, pode ser justificado pelo aumento da área superficial ocasionada pela presença dessas matrizes. Para o adsorvente de maior área superficial específica LNC900/Ti foi obtido valor de $q_{e1} = 14,19 \text{ mg. g}^{-1}$.

Figura 32. Estudo cinético de Pseudo-primeira ordem da adsorção do vermelho congo (30 ppm) sobre a perovskita LNC900/Al.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 33. Estudo cinético de Pseudo-primeira ordem da adsorção do vermelho congo (30 ppm) sobre a perovskita LNC900/Ti.



Fonte: Produção própria, 2017.

A Tabela 9 resume os valores ajustados para o modelo cinético de Pseudo-primeira ordem, onde k_1 é a constante cinética de Pseudo-primeira ordem, qe_1 é a massa máxima adsorvida por grama de adsorvente e R^2 o coeficiente de correlação.

Tabela 9. Parâmetros encontrados pela modelo de Pseudo-primeira ordem.

AMOSTRA	Pseudo-primeira ordem		
	K_1 (min ⁻¹)	qe_1 (mg.g ⁻¹)	R^2
LNC900/Corante 10 ppm	1,0681±0,00234	9,80 ±0,0025	1
LNC900/Corante 30 ppm	0,6533±0,03512	28,44±0,25323	0,99843
LNC900/Corante 50 ppm	0,5718±0,11496	37,61±1,30005	0,97698
LNC900/Al/Corante 30 ppm	0,0457 ±0,01819	13,48 ±1,175	0,94022
LNC900/Ti/Corante 30 ppm	0,0252 ±0,00597	14,19 ±1,16495	0,98174

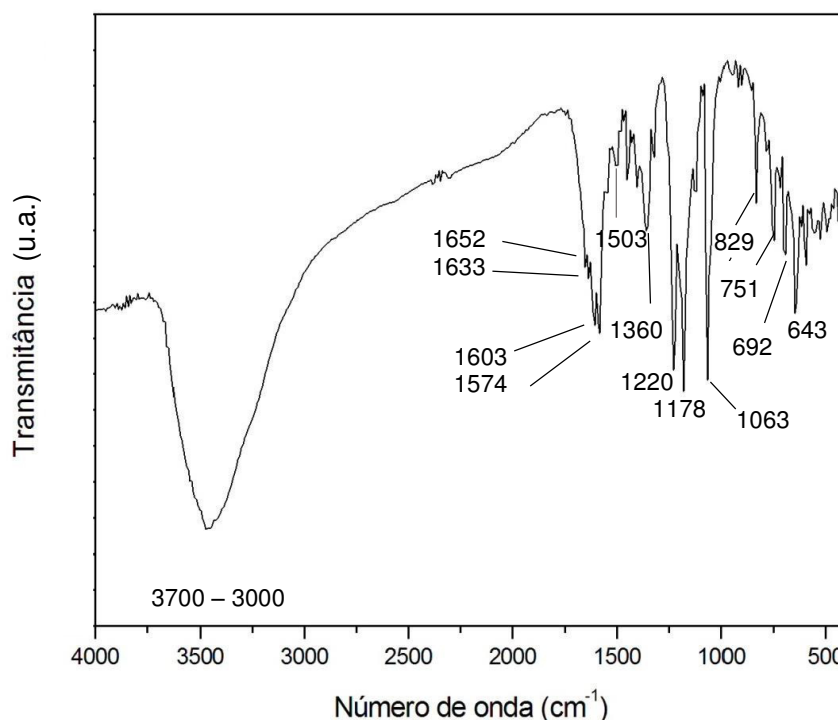
Fonte: Produção própria, 2017.

5.6. Caracterização das perovskitas após os ensaios de adsorção.

Para avaliação da manutenção da estrutura cristalina nos materiais testados como adsorventes para um possível reuso e, a fim de garantir uma economicidade dos materiais utilizados e de evitar a produção de novos resíduos, foram feitas análises de espectroscopia de infravermelho da amostra LNC900 e de difração de raios X para as amostras LNC900 e LNC900/Ti. Foi avaliado o espectro de infravermelho do corante vermelho congo para fins comparativos.

A Figura 34 mostra o espectro na região do infravermelho do corante vermelho congo puro. Observa-se na faixa de $3700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ uma banda larga que se refere ao estiramento do grupamento O-H de água de hidratação presente na amostra do corante. Dois pares de dubletos são observados em $1652\text{ e }1633\text{ cm}^{-1}$ e $1603\text{ e }1574\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações C=C dos anéis aromáticos que constituem a estrutura do vermelho congo[68,69]. A banda em 1503 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação -N=N-, tendo em vista que a molécula do corante é trans-azo assimétrica e, pela natureza apolar da ligação essa aparece com intensidade baixa. Já as bandas em $1360\text{ e }1178\text{ cm}^{-1}$ são equivalentes aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação $\text{S}(=\text{O})_2$, respectivamente [84]. Em 1220 cm^{-1} a banda que aparece refere-se ao estiramento da ligação C-N do nitrogênio ligado ao carbono do anel aromático e as demais ($1063, 829, 751, 692\text{ e }643\text{ cm}^{-1}$) podem ser associadas aos estiramentos da ligação S-O [68].

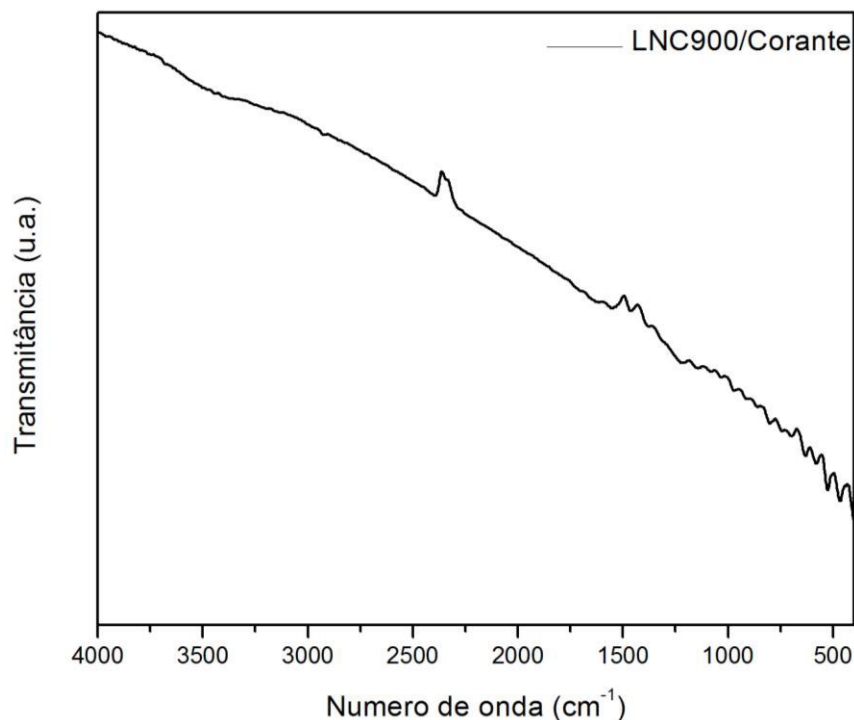
Figura 34. Espectro de FTIR para a amostra de vermelho congo puro.



Fonte: Produção própria, 2017.

Após os testes de 120 minutos, o material remanescente do teste de adsorção foi seco e avaliado para identificação de indícios de partículas do adsorbato sobre a superfície do adsorvente. A Figura 35 exibe o espectro FTIR da amostra LNC900 após o teste de adsorção. Comparando à Figura 11, em que se observa o espectro FTIR da perovskita LNC900 antes de sua aplicação na adsorção do vermelho congo, pode-se verificar uma similaridade quanto as poucas bandas observadas. No entanto, não se verifica a banda atribuída ao grupamento O-H de água adsorvida. Além disso, na faixa compreendida em 1495 a 700 cm⁻¹ observa-se um aparecimento de bandas muito discretas, que podem ser sugeridas como sendo atribuídas à presença de uma pequena quantidade de corante adsorvida na superfície da perovskita, visto que nessa faixa de número de onda o FTIR do vermelho congo (Figura 34) demonstra a presença de seus principais grupos. Para uma melhor avaliação e diferenciação quanto às bandas situadas na faixa de 700-400 cm⁻¹, seria necessária uma quantidade mais expressiva de amostra, que permitisse a identificação das bandas referentes ao vermelho congo e as bandas atribuídas à ligação metal-oxigênio presente na amostra LNC900. No entanto, verifica-se uma mudança nos perfis observados.

Figura 35. Espectro de FTIR para o sistema adsorvente/adsorbato.



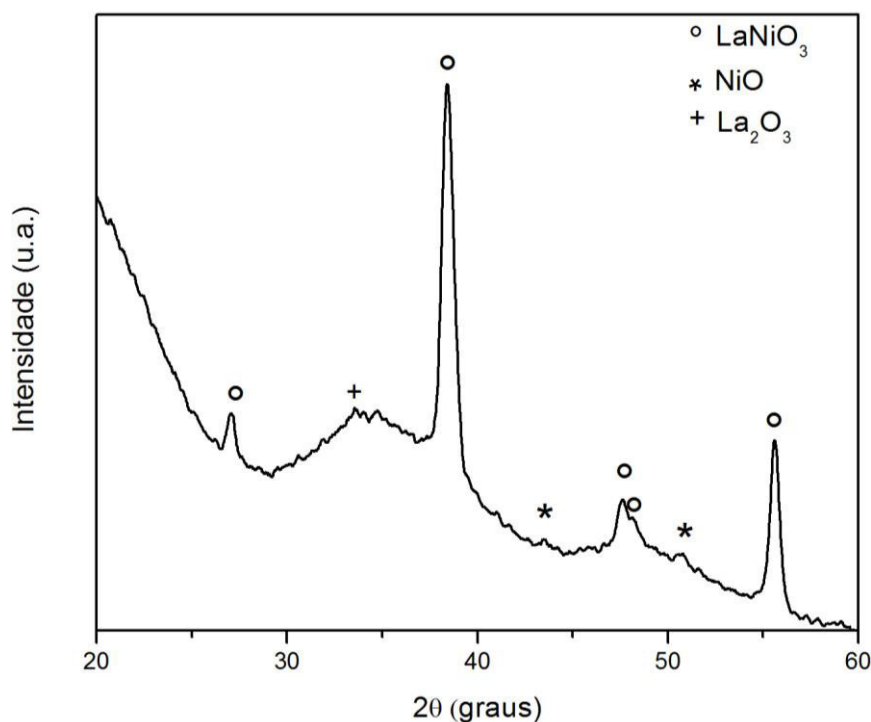
Fonte: Produção própria, 2017.

A fim de propor uma reutilização dos materiais utilizados, visto que se faz necessário proporcionar um destino final ao material remanescente dos testes de adsorção, foram avaliados através de difração de raios X (DRX), os adsorventes LNC900 e LNC900/Ti, para verificação da manutenção de suas estruturas cristalinas. Para garantir a eliminação do material orgânico adsorvido na estrutura das perovskitas após os testes de 120 minutos, as amostras foram tratadas termicamente a 900 °C por 2 horas. A escolha da temperatura de calcinação que garantisse a total decomposição dos grupos pertencentes ao corante levou-se em consideração a metodologia desenvolvida por Santos (2017) [85], em que conseguiu comprovar que para o corante vermelho congo, toda matéria orgânica é decomposta até a temperatura de 900 °C.

A Figura 36 mostra que a perovskita LNC900 manteve sua estrutura cristalina, a qual pode ser verificado os principais picos em $2\theta = 27,07^\circ$; $38,37^\circ$; $47,66^\circ$ e $55,61^\circ$. Foram identificados também os picos referentes às fases secundárias, NiO e La₂O₃ em $2\theta = 43,56$ e $50,75^\circ$ para o óxido de níquel e $2\theta = 33,60^\circ$ para o óxido de lantânio.

Os pequenos deslocamentos e a instabilidade observada na linha de base, deve-se à pequena quantidade utilizada para análise, o que impossibilitou uma melhor dispersão do pó sobre o porta-amostra.

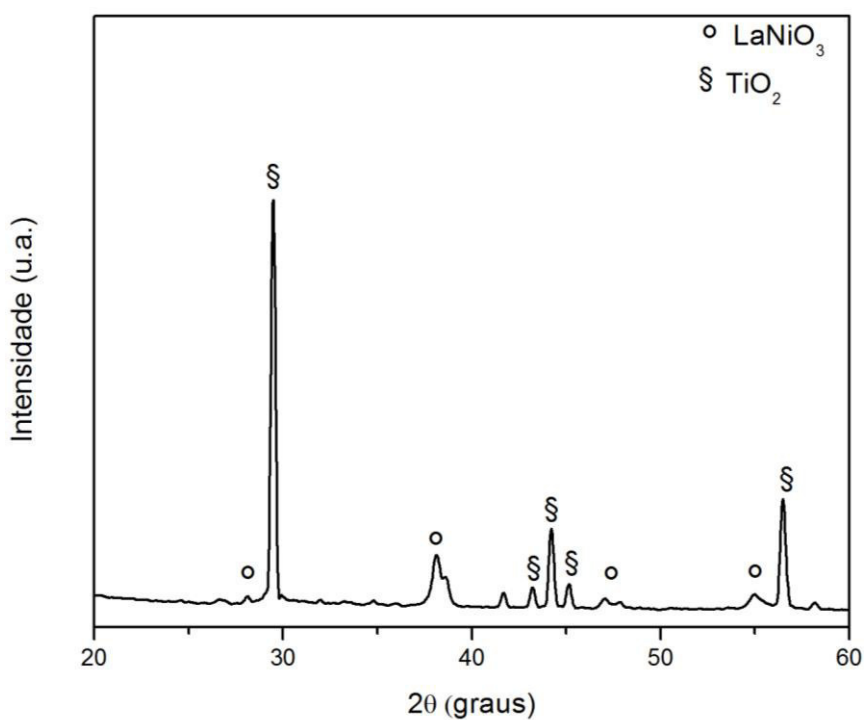
Figura 36. Difratograma de raios X da amostra LNC900 após o ensaio de adsorção e calcinação a 900 °C por 2 horas.



Fonte: Produção própria, 2017.

Na Figura 37 pode ser verificado o difratograma da amostra LNC900/Ti. Comparado com a Figura 21, é possível atestar que tanto os picos da perovskita quanto os do suporte titânia foram mantidos, comprovados em $2\theta = 27,07^\circ$; $38,46^\circ$; $47,66^\circ$ e $55,53^\circ$. Diante dos resultados obtidos, sugere-se que os materiais avaliados poderão ser reutilizados em novos ciclos de adsorção.

Figura 37. Difratoograma de raios X da amostra LNC900/Ti após o ensaio de adsorção e calcinação a 900 °C por 2 horas.



Fonte: Produção própria, 2017.

Não foi possível avaliar o difratograma da amostra LNC900/Al após os testes de adsorção e, subsequente, calcinação a 900 °C por 2 h, pois a quantidade restante não foi suficiente para promover uma adequada dispersão do material sobre a superfície do porta-amostra.

5.7. Síntese dos resultados obtidos

O método de síntese utilizado usando colágeno como complexante mostrou-se eficiente para obtenção de óxido do tipo perovskita e com valor de área superficial específica elevada quando comparado com outros métodos de síntese.

Para o material tratado termicamente a 350 °C o espectro de absorção na região de infravermelho evidenciou que ocorreu a coordenação dos cátions metálicos (Ni^{2+} e La^{3+}) com os grupos carboxilatos presentes no colágeno. As curvas termogravimétricas indicaram que todos os precursores de síntese foram decompostos em temperaturas de até 730 °C, sugerindo que acima desta temperatura se obtém uma fase estável e isenta de precursores de síntese.

A obtenção da perovskita LaNiO_3 no material calcinado a 900 °C foi confirmada por difratometria de raios X e sugerida pelos espectros de infravermelho. A curva termogravimétrica indicou a obtenção de um material termicamente estável na faixa de temperatura de 30 a 900°C. A obtenção deste material também foi confirmada pela análise de redução à temperatura programada que indicou a presença majoritária de Ni^{3+} (> 99%) no material, tipicamente como ocorre quando presente na estrutura perovskita. Os materiais suportados foram obtidos com êxito e são constituídos de uma mistura das fases da perovskita e dos respectivos suportes, conforme evidenciado pela difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e pelos perfis de redução à temperatura programada.

A perovskita LaNiO_3 tem uma elevada eficiência (> 98%) para a remoção do corante vermelho congo após 60 minutos de ensaio a 25 °C e usando uma solução do corante a 10 ppm. A dispersão da perovskita LaNiO_3 nos suportes (LNC900/Al e LNC900/Ti) gerou um material com maior potencial de remoção do corante vermelho congo em comparação com o material mássico.

O equilíbrio de adsorção foi mais bem descrito pela isoterma de Langmuir, sugerindo que as interações ocorrem em uma monocamada da superfície da perovskita e, que cada molécula do adsorbato está ligada a um único sítio ativo do adsorvente. A cinética de adsorção foi descrita de forma satisfatória pelo modelo de Pseudo-primeira ordem, sugerindo que a velocidade depende, exclusivamente, da concentração do adsorbato.

6. CONCLUSÕES

Materiais do tipo LaNiO_3 com elevados valores de área superficial são obtidos através do método proteico modificado usando colágeno como agente complexante seguido de calcinação $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Os materiais suportados do tipo $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ contêm a fase perovskita do tipo LaNiO_3 em conjunto com fases cristalinas típicas dos suportes e valores de área superficial maiores do que a perovskita mássica. Todos os materiais obtidos contendo a estrutura perovskita (mássico ou suportado) apresentaram um alto potencial de adsorção em soluções aquosas do corante vermelho congo. A dispersão da perovskita LaNiO_3 nos suportes gerou um material com maior potencial de remoção do corante vermelho congo em comparação com o material mássico. Os adsorventes podem ser reaproveitados após calcinação do sistema adsorvente-adsorbato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e com simultânea decomposição do corante remanescente.

7. PESPECTIVAS FUTURAS DO TRABALHO

- Avaliar a capacidade de adsorção das perovskitas LNC900, LNC900/Al e LNC900/Ti na remoção do corante vermelho congo quando submetidos a ciclos de reuso;
- Obter perovskitas do tipo LNC900 a partir das soluções de nitratos, sem a presença do agente complexante.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Kimura, I. Y.; Gonçalves Jr, A. C.; Stolberg, J.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1999**, 9, 51-57.
- [2] Debrassi, A.; Largura, M. C. T.; Rodrigues, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Quim. Nova* **2011**, 34, 764-770.
- [3] Xia, C.; Jing, Y.; Jia, Y.; Yue, D.; Ma, J.; Yin, X. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* **2011**, 265, 81–87.
- [4] Silva, M.F.; Pineda, E. A. G.; Bergamasco, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quim. Nova* **2015**, 38, 393-398.
- [5] Pal, S., Patra, A. S., Ghorai, S.; Sarkar, A. K., Mahato, V.; Sarkar, S.; Singh, R.P. Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes. *Bioresource Technology* **2015**, 191, 291-299.
- [6] Kannan, C.; Sundaram, T.; Palvannan, T. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica an non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 157,45-137.
- [7] Ghosh, S.; Dey, K. P.; Naskar, M. K. Synthesis of Nanofiber-like Mesoporous γ - Al_2O_3 toward Its Adsorption Efficiency for Congo Red. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**,96, 28–31.
- [8] Duarte-Neto, J. F.; Cartaxo, J. M.; Neves, G. A.; Menezes, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Rev. Eletrônica de Materiais e Processos* **2014**, 9, 51–59.

- [9] Pego, M. F.F.; Carvalho, J.; Borges, W.; Bianchi, M. L. Impact of corona treated activated carbon in anionic and cationic dye adsorption. *Cerne* **2017**, 23,219-228.
- [10] Moradi, G.; Hemmati, H.; Rahmanzadeh, M. Preparation of a $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst and its Performance in Dry Reforming of Methane. *Chem. Eng. Technol.* **2013**, 36, 4,575–580.
- [11] Yang, E.; Moon, D. J. Synthesis of LaNiO_3 perovskite using an EDTA cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: application to steam CO_2 reforming of methane. *RSC Advance* **2016**, 6, 112885-112898.
- [12] Silva, C. R. B.; Conceição, L.; Nielson, F.P.; Ribeiro, N.F.P.; Souza. M.M. V. Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysts. *Catalysis Communications* **2011**,12, 665-668.
- [13] Diskin, A.M.; Ormerod, R.M. Partial oxidation of methane over supported nickel catalysts. *Stud. in surface science and catalysis* **2000**, 130, 3519-3524.
- [14] Berrocal, G. P.; Silva, A. L. M.; Assaf, J. M.; Albornoz, A.; Rangel, M. C. Novel supports for nickel-based catalysts for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today* **2010**,149, 240-247.
- [15] Alves, S. O.; Souza, J. C.; Santos, M. J. B.; Souza, A.M.G.P. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO_3 . *Cerâmica* **2011**, 57,305-309.
- [16] Saracco, G.; Geobaldo, F.; Baldi, G. Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 20, 277.
- [17] Margellou, A.G.; Papadas, I. T.; Petrakis, D. E.; Armatas, G. S. Development of enhanced surface area LaFeO_3 perovskites using amino acids as templating agents. *Materials Research Bulletin* **2016**, 83,491-501.
- [18] Santos, H.; Silva, L. P. C.; Passos, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. *Rev. Virtual Quim.* **2015**, 7,1441-1468.

- [19] Ponce, S.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 24, 193.
- [20] Leontiou, A. A.; Ladavos, A. K.; Giannakas, A. E.; Bakas, T. V.; Pomonis, P. J. A Comparative study of Substituted Perovskite-type solids of Oxidic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and Chlorinated $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3\text{Cl}_x$ form Catalytic Performance for CH_4 Oxidation by O_2 or N_2O . *J. Catal.* **2007**, 251, 103–111.
- [21] Popa, M.; Kakihana, M. Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. *Solid State Ionics* **2002**, 151, 251- 257.
- [22] Melo, D.; Marinho, E. P. ; Soledade, L. E. B. ; Melo, D.A.M. ; Lima, S. J. G ; Longo, E. ; Souza, A.G., ; Santos, I. M. G. . Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Materials Science* **2008**, 43, 551-556.
- [23] Moure, C.; Peña, O.; Recent advances in perovskites: processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry* **2015**, 43, 123-148.
- [24] Toniolo, F.S.; Magalhães, R.N.S.H. ; Perez, C.A.C.; Schmal, M. Structural investigation of LaCoO_3 and LaCoCuO_3 perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B* **2012**, 117-118, 156-166.
- [25] Alifanti, M.; Blangenois, N.; Florea, M.; Delmon, B. Supported Co-based perovskites as catalysts for total oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General* **2005**, 280, 255-265.
- [26] Silva, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova* **2004**, 27, 35-41.
- [27] Lemos, I. P. Estudo de precursores perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ na obtenção de gás de síntese a partir da reforma seca do CH_4 em presença de O_2 . Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Bahia, Ba, 2013.
- [28] Soares, A. B.; Silva, P.R. N. da; Freitas, J.C. C.; Almeida, C. M. de. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo Perovskita LaBO_3 ($\text{B}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$). *Química Nova* **2007**, 30, 1061-1066.

- [29] Choisnet, R. A.; Evarelovic, I. I. Investigation of the chemical bonding in Nickel mixed oxides from electronic structure calculations. *J. Phys. Chem Solids* **1996**, 57, 1839-1850.
- [30] Tanabe, E. Y.; Assaf, E. M.; Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO e CO. *Química Nova* **2009**, 32, 1129-1133.
- [31] Kuzmanovski, I.; Lazova, S. D.; Aleksoska, S. Classification of perovskites with supervised self-organizing maps. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 595, 182-189.
- [32] Santos, J.C. Desenvolvimento de catalisadores a base de níquel com estrutura perovskita para a utilização na produção de gás de síntese. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, Se, 2011.
- [33] Twu, J.; Gallagher, P.K. Properties and applications of perovskite-type oxides. *Mercel Dekker* **1993**, inc., 1-2.
- [34] Oliveira, F.S.; Pimentel, P.M.; Oliveira, R.M.P.B; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters* **2010**, 64, 2700-2703.
- [35] Masys, S.; Jonauskas, V. Elastic properties of rhombohedral, cubic, and monoclinic phases of LaNiO_3 by first principles calculations. *Computational Materials Science* **2015**, 108, 153-159.
- [36] Norman, A.K.; Morris, M.A. The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 . *Journal of materials processing technology* **1999**, 92-93, 91-96.
- [37] Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Chemical Structures and performance of perovskite oxides. *Chem Rev.* **2001**, 101, 1981-2017.
- [38] Schmal, M. Catálise Heterogênea; Synergia: Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- [39] Nowick, a. S.; Du, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. *Solid State Ionics* **1995**, 77, 137-146.
- [40] Florio, D.Z. de.; Fonseca, F.C.; Muccillo, E.N.S.; Muccillo, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica* **2004**, 50, 275-290.
- [41] Atkins, P.W.; Jones, I. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman: Porto Alegre, RS, 2006.

- [42] Shriver, D.F.; Atkins, P.W. Química Inorgânica. Bookman: Porto Alegre, RS, 2008.
- [43] Júnior, E. O. M. Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ pelo método gel proteico modificado com soja e colágeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, 2013.
- [44] Bolarín, M.A.; Sanchez, F.; Ponce, A.; Martinez, E.E. Mechanosynthesis of lanthanum manganites. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 454, 69-74.
- [45] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic Press, INC*: New York, 1990.
- [46] Lin, C.R.; Su, C.H.; Hung, C.H. Characterization of bamboo-like CNTs prepared using sol-gel catalyst. *Diamond & Related Materials* **2005**, 14, 794-797.
- [47] Menezes, J. C. A.; Macêdo, M. A. Filmes Finos de LiMn_2O_4 via processo sol-gel proteico. *Scientia Plena* **2005**, 1, 23-29.
- [49] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8ªed.; Cengage Learning: São Paulo, 2008.
- [48] Braga, T. P.; Dias, D. F.; de Sousa, M. F.; Soares, J. M.; Sasaki, J. M. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol–gel method using a rotary oven. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 622, 408-417.
- [50] Lehninger, A.L. *Princípios de bioquímica*. Sarvier: São Paulo, 1986.
- [51] Dabrowski, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93, 135-224.
- [52] Feng, T.; Zhang, F.; Wang, J.; Wang, L. Application of Chitosan-Coated Quartz Sand for Congo Red Adsorption from Aqueous Solution. *Journal of applied Polymer* **2012**, 125, 1766-1772.
- [53] Wang, L; Li, J.; Wang, Y.; Zhao, L. Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ferrite and their adsorption capability for Congo red. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 196, 342– 349.
- [54] Acemioğlu, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 274, 371–379.

- [55] Liu, R.; Fu, H.; Yin, H.; Wang, P.; Lu, L.; Tao, Y. A facile sol combustion and calcination process for the preparation of magnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders and their adsorption behaviors of Congo red. *Powder Technology* **2015**, 274, 418-425.
- [56] Jalife-Jacobo, H.; Feria-Reyes, R.; Serrano-Torres, O.; Gutiérrez-Granados, S.; Peralta-Hernández, J. M. Diazo dye Congo Red degradation using a Boron-doped diamond anode: An experimental study on the effect of supporting electrolytes. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 319, 78-83].
- [57] Lima, R. N. S.; Ribeiro, C. B. M.; Barbosa, C. C. F.; Filho, O. C. R. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. *Eng Sanit Ambient* **2016**, 21, 139-150.
- [58] Shu, J.; Wang, Z.; Huang, Y.; Huang, N.; Ren, C.; Zhang, W. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu_2O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 633, 338-346.
- [59] Bradha, M.; Vijayaraghavan, T.; Suriyaraj, S. P.; Selvakumar, R.; Ashok, A, M. Synthesis of photocatalytic $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_{3.5-\delta}$ (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. *Journal of Rare Earths* **2015**, 33, 160-167.
- [60] Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 166–167, 603–643.
- [61] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A.; Gupta, V.K. Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, 340, 16–26.
- [62] Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2011**, 42, 138-157.

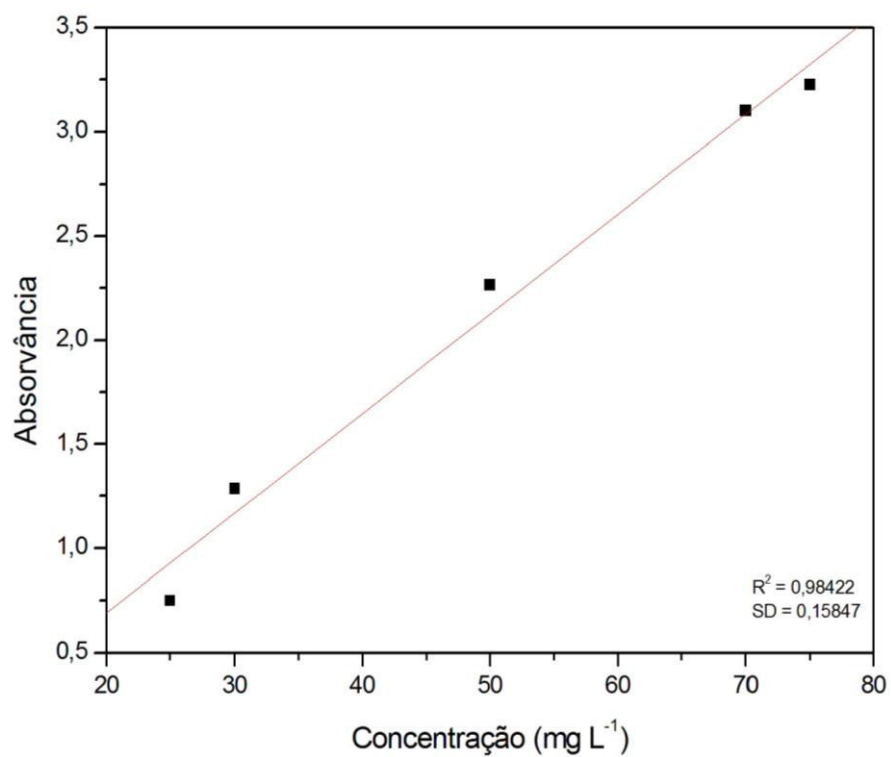
- [63] Ran, R.; Wu, X.; Weng, D.; Fan, J. Oxygen storage capacity and structural properties of Ni-doped LaMnO₃ perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 577, 288–294.
- [64] Ciola, R. *Fundamentos de Catálise*. 1^o ed. Moderna: São Paulo, SP, 1981.
- [64] Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. de. *Análise térmica de materiais*. Artliber: São Paulo, SP, 2009.
- [65] Tonhi, E.; Peplis, A.M.G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. *Química Nova* **2002**, 25, 943-948.
- [66] Aquino, F.M.; Melo, D.M.A.; Pimentel, P.M.; Braga, R.M.; Melo, M.A.F.; Martinelli, A.E.; Costa, A.F. Characterization and thermal behavior of PrMO₃ (M = Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 2605–2609.
- [67] Menezes, A. S.; Remédios, C. M. R.; Sasaki, J. M.; Silva, L. R. D.; Góes, J. C.; Jardim, P. M.; Miranda, M. A. R. Sintering of nanoparticles of α -FeO₃ using gelatin. *Journal of Non-Crystalline solids* **2005**, 353, 1091-1096.
- [68] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4^a ed. Cengage Learning: São Paulo, SP, 2010.
- [69] Santos, J.C.; Souza, M.J.B.; Mesquita, M.E.; Pedrosa, A.M.G. Synthesis of LaNiO₃ perovskite by the proteic gel modified method using collagen. *Scientia Plena* **2012**, 8, 1-6.
- [70] Silva, G. R. O.; Santos, J. C.; Martinelli, D. M. H.; Garrido Pedrosa, A. M.; Souza, M. J. B.; Melo, D. M. A. Synthesis and characterization of LaNi_xCo_{1-x}O₃ perovskites via complex precursor methods. *Materials Sciences and Applications* **2010**, 1, 39-45.
- [71] Enríquez, J.M.H.; Lajas Luz, A. C.; Alamilla, R.G.; San Martín, E.A.; Alamilla, P.P. G.; Handy, E.B.; Galindo, G.C.; Serrano, L.A.G. Synthesis of solid acid catalysts based on TiO₂-SO₂ and Pt/TiO₂-SO₂ applied in n-hexane isomerization open. *Journal of metal* **2013**, 3, 34-44.
- [72] Rekha, M.; Kathyaayini, H.; Nagaraju, N. Catalytic activity of manganese oxide supported on alumina in the synthesis of quinolalines. *Frontiers of chemical Science and Engineering* **2013**, 7, 415-442.

- [73] Kongsong, P.; Sikong, L.; Niyomwas, S.; Rachpech, V. Photocatalytic Antibacterial performance of glass fibers thin film coated with N-doped SnO₂/TiO₂. *The Scientific World Journal* **2014**, 2014,1-9.
- [74] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). International Center for Diffraction Files, 1999.
- [75] Lima, S. M.; Penã, M.A.; Fierro, J.L.G.; Assaf, J. M. Perovskites as catalyst precursors: Partial oxidation of methane on La_{1-x}Ca_xNiO₃. *Studies in Surface Science and catalysis* **2007**, 167, 481-486.
- [76] Maia, T. A.; Bellido, J. D. A.; Assaf, E. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-Al₂O₃. *Química Nova* **2007**, 3, 339-345.
- [77] Nele, M.; Moreno, E. L.; Andrade, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). *Química Nova* **2006**, 29, 641-645.
- [78] Melo, D.S.; Marinho, E. P.; Soledade, L.E.B.; Melo, D.M.A.; Lima, S.J.G.; Longo, E.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Material Science* **2008**, 43, 551-556.
- [79] Anjaneyulua, C.; Costa, L. O. O. da; Ribeiro, M.C.; Rabelo-Neto, R.C.; Mattos, L.V.; Venugopala, A.; Noronha, F.B. Effect of Zn addition on the performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General* **2016**, 519, 85-98.
- [80] Feltrin, J.; Sartor, M. N.; Noni Jr., A. De; Bernardin, A. M.; Hotza, D.; Labrincha. J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica* **2013**, 59, 620-632.
- [81] Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* **2010**, 91, 1915-1929.
- [82] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, 209, 172-184.

- [83] Lopes, E. C. N.; dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 263, 542-547.
- [84] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 7^a ed. LTC: Rio de Janeiro, RJ, 2007
- [85] Santos, A.G dos. Efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de perovskitas para aplicação na remoção de corantes. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Se, 2017.

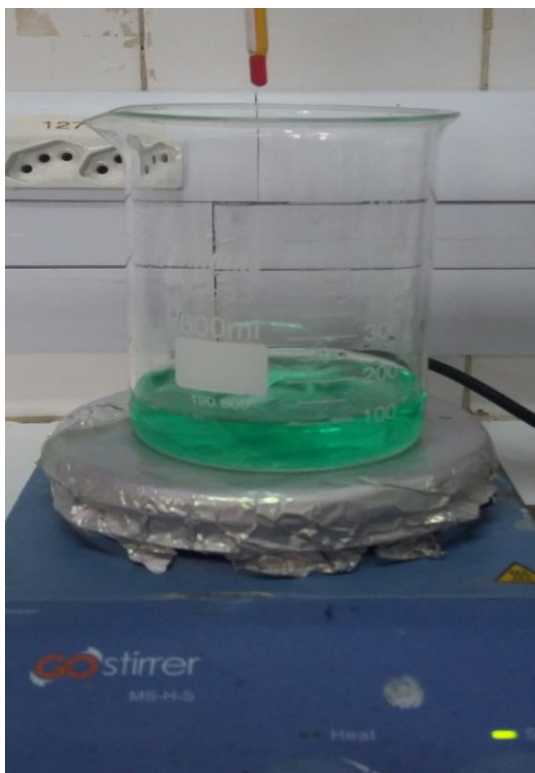
9. APÊNDICE

Figura 9.1: Curva de calibração para o corante vermelho congo.



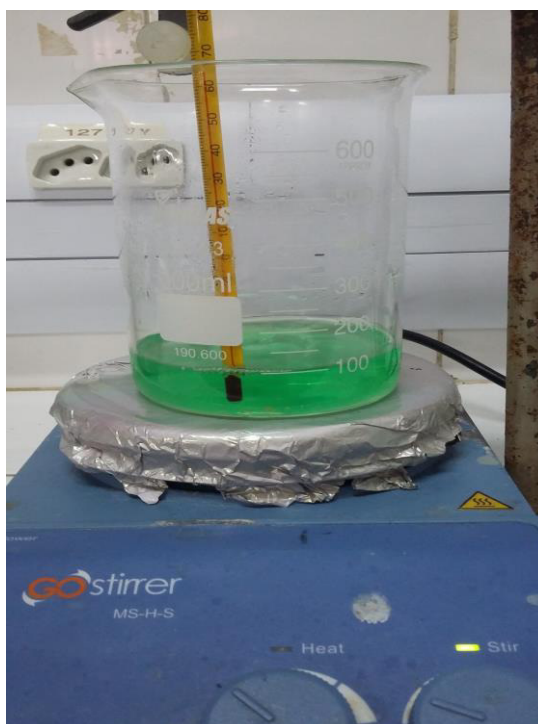
Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.2: Ilustração da solução de nitratos.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.3: Ilustração do sistema após a adição do agente complexante.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.4: Ilustração do pó precursor tratado a 350 °C por 2 horas



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.5: Ilustração do sistema perovskita/solução corante 30 ppm.



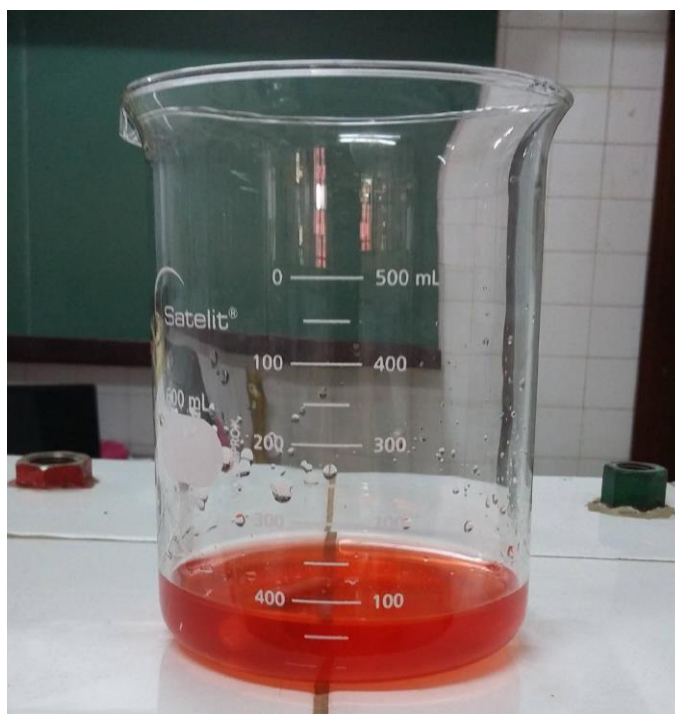
Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.6: Ilustração dos testes de adsorção para a perovskita LNC900 na solução aquosa de 10 ppm do vermelho congo.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.7: Ilustração da mistura da solução de vermelho congo 30 ppm com a alumina pura.



Fonte: Produção própria, 2017.

Figura 9.8: Mistura da solução de vermelho congo 30 ppm com a titânia pura.



Fonte: Produção própria, 2017.